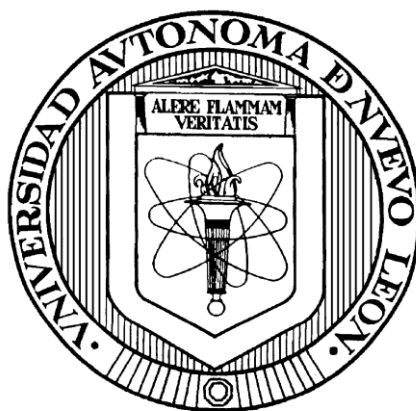


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**Desarrollo de celdas solares utilizando el  $\text{CuSbS}_2$  como  
capa absorbidora por la técnica de depósito por baño  
químico**

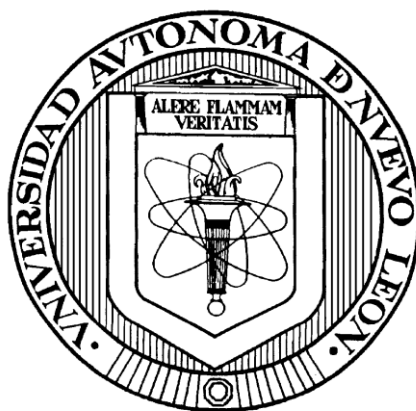
**Por  
ÁNGEL SALVADOR BENÍTEZ GARZA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE  
LOS MATERIALES**

**Noviembre, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**Desarrollo de celdas solares utilizando el  $\text{CuSbS}_2$  como  
capa absorbadora por la técnica de depósito por baño  
químico**

**Por**

**ÁNGEL SALVADOR BENÍTEZ GARZA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE  
LOS MATERIALES**

**Noviembre, 2018**

## DEDICATORIA

Quiero dedicar este proyecto de tesis a mis padres:

Ángel y Nidia

Por su apoyo incondicional en toda mi vida y a lo largo de toda la carrera. Los quiero mucho.

¡Muchísimas Gracias!

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer primeramente a Dios por haberme permitido terminado este proyecto y a la vez darme la sabiduría y la fortaleza para poder seguir adelante.

A mis padres Ángel Salvador Benítez Valdez y Nidia Elsa Garza Escamilla por todas sus enseñanzas, ellos son mi ejemplo a seguir, cada mañana me levanto y al verlos me llenan de respeto, me inspiran a seguir adelante, ellos son mi inspiración, gracias por su amor incondicional, por estar a mi lado siempre y por apoyarme siempre, los amo.

A la Dra. Yolanda Peña Méndez por su apoyo desde el inicio de la carrera, también por darme la oportunidad de iniciar en el grupo de investigación y por llenarme de conocimiento durante este tiempo.

A la Dra. Shadai Lugo Loredó por ofrecerme siempre su ayuda, y por hacerme la carga más ligera, porque además de ser la co-directora del proyecto es una gran amiga a la que quiero y aprecio mucho.

A mis abuelos Lucio, María, Genaro y María de Jesús por todas sus enseñanzas dejadas y que hasta el día de hoy sigo aprendiendo de ellos.

A mis tías Alicia, Mina, Zoila, Rosa y Graciela por siempre apoyarme y darme ánimo cuando lo necesitaba.

A Rafael Chacón por inspirarme a hacer grandes cosas, por su comprensión, por siempre estar a mi lado y por siempre darme ánimo cuando lo necesitaba.

Agradezco la colaboración a la M. C. María Luisa Ramón García del IER, UNAM por las mediciones de Difracción de Rayos X realizados para este proyecto.

Al comité tutorial por sus consejos y apoyo con respecto al proyecto.

Al Laboratorio de Innovación fotovoltaica y caracterización de celdas solares.  
UNAM/Instituto de investigación en Energía. (No. Proyecto: 124177), Ciencia  
Básica CONACyT 2012 (No. Proyecto: 178228), PAICYT 2012-2013 (297), por  
el apoyo financiero.

¡Muchas gracias!

# ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Situación actual de los recursos no renovables en México .....	2
1.2 Las energías renovables en México .....	3
1.3 Energía solar fotovoltaica.....	10
1.4 Celdas solares .....	11
1.4.1 Celdas solares en película delgada .....	12
1.5 Uniones fotovoltaicas .....	13
1.5.1 Homouniones.....	17
1.5.2 Heterouniones.....	17
1.6 Funcionamiento y propiedades de las celdas solares.....	18
1.6.1 Capas en una celda solar .....	19
1.6.2 Estructuras .....	20
1.6.3 Funcionamiento de una celda solar .....	23
1.7 Técnicas de depósito de películas delgadas .....	24
1.8 Técnica de depósito por baño químico (CBD).....	24
1.9 Principios de depósito en compuestos ternarios .....	26
1.10 Características de las películas de $\text{CuSbS}_2$ .....	28
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	30
2.1 Antecedentes de polvos de $\text{CuSbS}_2$ .....	31
2.2 Antecedentes de películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$ .....	32
2.3 Antecedentes de celdas solares utilizando el $\text{CuSbS}_2$ .....	35
2.4 Análisis crítico de la literatura .....	40
2.5 Aportación científica.....	41
2.6 Hipótesis .....	41
2.7 Objetivo general.....	42
2.8 Objetivos específicos .....	42
2.9 Metas.....	43
CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	44
3.1 Sustratos.....	45
3.2 Preparación de películas delgadas de CdS utilizando $\text{CdCl}_2$ .....	46
3.2.1 Reactivos químicos .....	46

3.2.2 Depósito químico de las películas delgadas de CdS .....	46
3.3 Preparación de películas delgadas de CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .....	46
3.3.1 Reactivos químicos .....	46
3.3.2 Depósito químico de las películas delgadas de CdS .....	47
3.4 Preparación de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .....	47
3.4.1 Reactivos químicos .....	47
3.4.2 Depósito químico de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .....	48
3.5 Preparación de películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$ .....	48
3.5.1 Reactivos químicos .....	48
3.5.2 Depósito químico de las películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$ .....	48
3.6 Tratamiento térmico de las películas delgadas .....	49
3.7 Depósito de las capas semiconductoras utilizadas en las celdas solares .....	50
3.7.1 Configuración sustrato.....	50
3.7.2 Configuración sustrato .....	51
3.8 Celdas solares en configuración sustrato utilizando el $\text{CuSbS}_2$ como absorbidora utilizando un método secuencial de evaporación térmica de las capas metálicas y un posterior tratamiento térmico reactivo .....	51
3.9 Caracterización de las películas delgadas .....	52
3.9.1 Espesor .....	52
3.9.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	53
3.9.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM) .....	56
3.9.4 Espectroscopia UV-Vis.....	58
3.9.5 Caracterización eléctrica .....	61
3.10 Caracterización de las celdas solares.....	63
3.10.1 Caracterización de la curva I-V .....	63
3.10.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	66
3.10.3 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF) .....	68
3.10.4 Eficiencia cuántica (EQE) .....	71
3.11 Manejo de Residuos .....	73
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	74
4.1 Películas delgadas de CdS.....	75
4.1.1 Películas delgadas de CdS utilizando $\text{CdCl}_2$ .....	75

4.1.2 Películas delgadas de CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .....	83
4.2 Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .....	91
4.3 Películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$ .....	96
4.4 Celdas solares utilizando el $\text{CuSbS}_2$ como capa absorbadora por el método de depósito por baño químico .....	102
4.4.1 Configuración superestrato.....	103
4.4.2 Configuración sustrato .....	107
4.5 Celdas solares en configuración sustrato utilizando el $\text{CuSbS}_2$ como absorbadora utilizando un método secuencial de evaporación térmica de las capas metálicas y un posterior tratamiento térmico reactivo .....	118
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	129
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS.....	132



# LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1 Evolución de la capacidad instalada para la satisfacción de la demanda del sector público del 2008 al 2012. ....	3
Figura 2 Principales países por tecnología en la utilización de energías renovables para la generación de energía eléctrica. ....	5
Figura 3 Potencial de generación eléctrica con energías renovables (GWh/año).....	6
Figura 4 Proyectos en operación y en construcción para la generación de electricidad con energías renovables.....	7
Figura 5 Empresas manufactureras de módulos fotovoltaicos. ....	8
Figura 6 Proyectos autorizados por la CRE para la generación de energía solar.....	9
Figura 7 Unión de semiconductores n-p. ....	14
Figura 8 Flujo de corriente para un material tipo n (izquierda) y uno tipo p (derecha). .	15
Figura 9 Diagramas de energías de bandas para semiconductores tipo n (a) y tipo p (b). ....	15
Figura 10 Región de agotamiento en semiconductores. ....	16
Figura 11 Estructura de una celda solar en configuración superestrato. ....	21
Figura 12 Estructura de una celda solar en configuración substrato. ....	22
Figura 13 Estructura de una celda solar en configuración Tándem.....	23
Figura 14 Funcionamiento de una celda solar al incidir radiación. ....	24
Figura 15 Mecanismo de formación de compuestos ternarios en película delgada. ....	27
Figura 16 Estructura tipo chalcostibita. ....	28
Figura 17 Perfilómetro alpha-step [65]. ....	53
Figura 18 Difracción de rayos X por medio de un cristal. ....	54
Figura 19 Diseño característico de un microscopio de fuerza atómica. (Tomado de D. R. Louder y B. A. Parkinson, <i>Anal. Chem.</i> , 1995, 67, p. 298A.). ....	57
Figura 20 Descripción del principio operacional del AFM. ....	57
Figura 21 Esquema de la medición de fotorrespuesta sobre la superficie de las películas semiconductoras en vidrio. ....	63
Figura 22 Curva característica para una celda solar iluminada y no iluminada. ....	64
Figura 23 Esquema de un microscopio electrónico de barrido equipado con sistemas de detección de electrones y de rayos X. ....	67
Figura 24 Vista frontal de una celda solar con estructura: Vidrio/ITO/TiO <sub>2</sub> /CdS/CdTe analizada por SEM. ....	68
Figura 25 Espectro de fluorescencia de rayos X utilizando un detector Amptek Xr. 100 CR y un analizador multicanal Amptek MCA8000A [70]. ....	69
Figura 26 Curva de rendimiento cuántico para una celda solar ideal [20]. ....	71
Figura 27 Difractograma de rayos X del CdS utilizando CdCl <sub>2</sub> . ....	76
Figura 28 Espectros de Transmitancia y Reflectancia de las películas de CdS utilizando CdCl <sub>2</sub> . ....	78

Figura 29 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las películas de CdS utilizando $\text{CdCl}_2$ a) Sin tratamiento térmico con una $E_g$ de 2.35 eV, b) 300 °C con una $E_g$ de 2.26 eV y c) 400 °C con una $E_g$ de 2.15 eV. ....	80
Figura 30 Gráficas de fotorrespuesta de las películas de CdS utilizando $\text{CdCl}_2$ . ....	81
Figura 31 Imágenes de AFM de las película de CdS utilizando $\text{CdCl}_2$ a) sin tratamiento térmico en 2D, b) 3D, c) tratadas térmicamente a 300 °C en 2D, d) 3D, e) tratadas térmicamente a 400 °C en 2D y f) 3D. ....	83
Figura 32 Difractograma de rayos X del CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . ....	84
Figura 33 Espectros de Transmitancia y Reflectancia de las películas de CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . ....	86
Figura 34 Energía de banda prohibida para las películas de CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , a) Sin tratamiento térmico con una $E_g$ de 2.4, b) 300°C con una $E_g$ de 2.2 eV y c) 400 °C con una $E_g$ de 2 eV. ....	88
Figura 35 Gráfica de fotorrespuesta de la película de CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . ....	89
Figura 36 Imágenes de AFM de las película de CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ a) sin tratamiento térmico en 2D, b) 3D, c) tratadas térmicamente a 300 °C en 2D, d) 3D, e) tratadas térmicamente a 400 °C en 2D y f) 3D. ....	90
Figura 37 Difractograma de rayos X del $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . ....	92
Figura 38 Espectros de Transmitancia y Reflectancia de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . ....	93
Figura 39 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , a) sin tratamiento térmico con una $E_g$ de 2.33 eV, b) tratadas en vacío con una $E_g$ de 1.80 eV y c) tratadas en $\text{N}_2$ con una $E_g$ de 1.73 eV. ....	94
Figura 40 Gráficas de fotorrespuesta de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . ....	95
Figura 41 Difractograma de rayos X del $\text{CuSbS}_2$ para las composiciones C y E. ....	97
Figura 42 Espectros de Transmitancia y Reflectancia de las películas de $\text{CuSbS}_2$ . ....	98
Figura 43 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las películas de $\text{CuSbS}_2$ . ....	100
Figura 44 Gráfica de fotorrespuesta de las películas de $\text{CuSbS}_2$ (C y E). ....	101
Figura 45 Imágenes de AFM de las películas de $\text{CuSbS}_2$ a) Composición C en 2D, b) Composición C en 3D, c) Composición E en 2D y d) Composición E en 3D. ....	102
Figura 46 Curva J-V de la celda solar No. 8 con estructura vidrio/ $\text{SnO}_2$ :F/ $\text{CdS}$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{CuSbS}_2$ /C/Ag. ....	105
Figura 47 Curva J-V de la celda solar con estructura vidrio/ $\text{SnO}_2$ :F/ $\text{CdS}$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{CuSbS}_2$ /C/Ag. ....	107
Figura 48 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/ $\text{Mo}$ / $\text{CuSbS}_2$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{CdS}$ / $\text{ZnO}$ /ITO para la muestra 100B, 101B, 102B y 103B. ....	109
Figura 49 Imágenes de SEM en sección transversal para las muestras a) 101 y b) 103. ....	110
Figura 50 Difractograma de rayos X del $\text{CuSbS}_2$ tratadas térmicamente a) 380 °C y b) 400°C por 30 min a $2.5 \times 10^{-3}$ mbar y con 10 mg de S sobre sustratos de Mo. ....	111
Figura 51 Imágenes de SEM a) superficie de la película de $\text{CuSbS}_2$ con dos depósitos tratada térmicamente a 380°C, b) sección transversal de la película de $\text{CuSbS}_2$ con dos depósitos tratada térmicamente a 380°C, c) superficie de la película de $\text{CuSbS}_2$ con tres depósitos tratada térmicamente a 380°C, d) sección transversal de la película de $\text{CuSbS}_2$ con tres depósitos tratada térmicamente a 380°C, e) superficie de la película	

de $\text{CuSbS}_2$ con cuatro depósitos tratada térmicamente a $380^\circ\text{C}$ , f) sección transversal de la película de $\text{CuSbS}_2$ con cuatro depósitos tratada térmicamente a $380^\circ\text{C}$ .....	113
Figura 52 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ITO para las muestras 124, 119, 123 y 120.....	116
Figura 53 Gráfica de EQE de las celdas 124,119, 123 y 120 con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ITO.....	118
Figura 54 Esquema general de las capas metálicas colocadas sobre el Mo.....	120
Figura 55 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ITO para las muestras 8A – 12A. ....	121
Figura 56 Gráfica de EQE de la celda 8A con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ITO.....	123
Figura 57 Micrografías superficiales de SEM del material 8A con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ . ....	123
Figura 58 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ITO para las muestras 11B y 21B.....	125
Figura 59 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ITO.....	128

# LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla I Estequiometria y espesores utilizados de Cu y Sb. ....	52
Tabla II Espesores de las películas delgadas de CdS utilizando $\text{CdCl}_2$ .....	79
Tabla III Espesores de las películas delgadas de CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . ....	86
Tabla IV Espesores de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ por 3h. ....	93
Tabla V Espesores de las películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$ . ....	98
Tabla VI Desarrollo de celdas solares en configuración superestrato. ....	104
Tabla VII Desarrollo de celdas solares en configuración superestrato. ....	106
Tabla VIII Celdas solares en configuración sustrato. ....	108
Tabla IX Celdas solares en configuración sustrato con estructura vidrio/Mo/CuSbS <sub>2</sub> /CdS/ZnO/ITO.....	114
Tabla X Tabla de relación estequiométrica de Cu y Sb. ....	119
Tabla XI Tabla de espesores con respecto a la estequiometria utiliza en la Tabla X..	119
Tabla XII Porcentaje del contenido de los elementos Cu, Sb y S mediante XRF. ....	120
Tabla XIII Resultados de celdas solares en configuración sustrato. ....	122
Tabla XIV Tabla con experimentos en 2 pasos.....	124
Tabla XV Resultados de celdas solares en configuración sustrato con tratamiento térmico en dos pasos. ....	125
Tabla XVI Tabla de experimentos variando el tiempo de tratamiento térmico y la cantidad de S añadido.....	126
Tabla XVII Porcentaje del contenido de los elementos Cu, Sb y S mediante XRF.....	126
Tabla XVIII Resultados de celdas solares en configuración sustrato.....	128

## NOMENCLATURA

CdS: sulfuro de cadmio  
CdCl<sub>2</sub>: cloruro de cadmio  
Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: nitrato de cadmio  
Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: sulfuro de antimonio  
CuSbS<sub>2</sub>: sulfuro de cobre y antimonio  
Sb: antimonio  
Cu: cobre  
S: azufre  
C: carbono  
Ag: plata  
Mo: molibdeno  
T: transmitancia  
R: reflectancia  
 $\lambda$ : longitud de onda  
 $\alpha$ : coeficiente de absorción  
E<sub>g</sub>: energía de banda prohibida  
I: corriente  
J: densidad de corriente  
V: voltaje  
I<sub>sc</sub>: corriente en corto circuito  
J<sub>sc</sub>: densidad de corriente en corto circuito  
V<sub>oc</sub>: voltaje de circuito abierto  
FF: Factor de llenado  
 $\eta$ : eficiencia  
EQE: Eficiencia Cuántica Externa

# RESUMEN

LQI Ángel Salvador Benítez Garza Fecha de Graduación: Octubre 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del estudio:** Desarrollo de celdas solares utilizando el  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora por la técnica de depósito por baño químico.

Número de páginas: 148

Candidato para el grado de Maestro  
en Ciencias con Orientación en  
Química de los Materiales

**Área de estudio:** Química de Materiales y propiedades avanzadas de los materiales.

**Propósito y Método de estudio:** Las celdas solares en películas delgadas se van enfocando más en generar energía a partir de dispositivos más sencillos y a la vez tratar de minimizar los espesores y ampliar su disponibilidad. El  $\text{CuSbS}_2$  es un material semiconductor que puede ser utilizado como capa absorbadora por su alto coeficiente de absorción, además presenta una conductividad tipo-p y es un compuesto estable.

**Contribuciones y conclusiones:** Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  en un solo paso por CBD para formar las celdas en configuración superestrato con estructura: vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / $\text{CdS}$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{CuSbS}_2$ /C/Ag presentaron  $V_{oc}=412$  mV,  $J_{sc}=1.44$  mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta=0.244$  %, utilizando un espesor de la capa absorbadora de 490 nm. Las celdas investigadas en configuración sustrato con estructura: vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ / $\text{CdS}$ / $\text{ZnO}$ /ITO presentaron resultados de  $V_{oc}=98.89$  mV,  $J_{sc}=5.57$  mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta=0.15$  %, utilizando el más alto espesor obtenido de la capa absorbadora. Se realizó el  $\text{CuSbS}_2$  por una técnica alternativa de evaporación térmica seguida de un tratamiento reactivo con S y esta se incorporó a celdas solares en configuración sustrato utilizándola como capa absorbadora; con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ / $\text{CdS}$ / $\text{ZnO}$ /ITO obteniendo valores de  $V_{oc}=440.2$  mV,  $J_{sc}=11.429$  mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta=2.6$  %, dichos valores utilizaron una relación casi estequiométrica de 1:0.98 (Sb:Cu) y un tratamiento térmico de 450 °C por 30 min en atmósfera inerte de Ar y un espesor de 1.3  $\mu\text{m}$  de la capa absorbadora, esta celda solar presenta valores cercanos a los reportados que utiliza el  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora.

Firma del asesor: \_\_\_\_\_

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

En el capítulo se presenta la situación energética actual en México, así como los recursos renovables con los que cuenta, además de datos relevantes sobre celdas solares en película delgada. Se tratan temas de interés como algunas técnicas de depósito de películas delgadas, el depósito por baño químico, fundamentos básicos del funcionamiento de las celdas solares así como algunas estructuras de estas y caracterizaciones de celdas solares.

### **1.1 Situación actual de los recursos no renovables en México**

Los recursos no renovables son aquellos que se encuentran de forma limitada en el planeta y cuya velocidad de consumo es mayor que la de su regeneración. En México, cerca del 88% de la energía primaria que se consume proviene del petróleo. Llega a nosotros cada día en una gran variedad de formas. Es la principal fuente de insumos para generar energía eléctrica, permite la producción de combustibles para los sectores de transporte e industrial. Además, es materia prima de una gran cantidad de productos como telas, medicinas o algunos objetos de plástico.

Desde la segunda mitad del siglo XX este recurso natural se extrae del pozo y se lleva directamente a las cisternas de los buques-tanque. Tanto las reservas como la producción de petróleo utilizan como unidad de medida el barril (equivalente a 42 galones). En el 2006, en México se contaba con 4 441 km de oleoductos que Petróleos Mexicanos (PEMEX) tiene instalados.

También cuenta con reservas probadas de crudo por 12 352 millones de barriles, por ello, ocupa el lugar 14 en el mundo. Con el nivel de producción, se calcula que durarán, aproximadamente, 11 años además para la extracción de petróleo, se cuentan plataformas marinas equipadas con brocas para perforar el subsuelo hasta llegar al yacimiento, con dichas técnicas disponibles es muy costoso extraerlo. Sin embargo, es la energía más utilizada para satisfacer la demanda del sector público como se muestra en la Figura 1 [1].



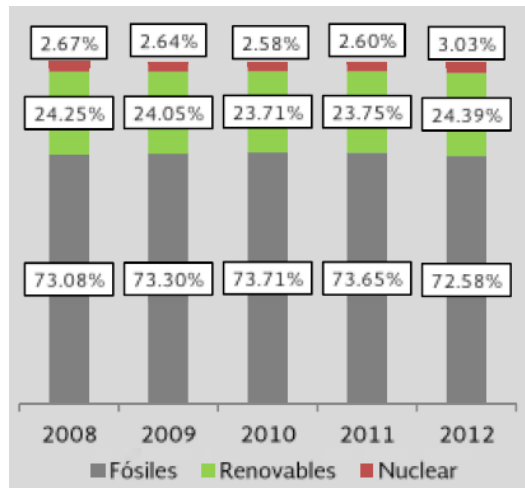


Figura 1 Evolución de la capacidad instalada para la satisfacción de la demanda del sector público del 2008 al 2012.

Fuente: Perspectiva del Sector Eléctrico 2013-2027.

Por lo anterior, el sector energético (generación y consumo de energía) es el de mayor impacto en emisiones de gases de efecto invernadero, además, esta clase de recursos en algún momento se terminarán, por ello y para disminuir su huella de carbono, los países deben buscar alternativas a los combustibles fósiles. El aprovechamiento de las energías inagotables o renovables provenientes del viento y el sol, principalmente, ya que México es de los primeros 5 en energía geotérmica, es por ello que tiene un gran potencial. La producción de biomasa es una alternativa renovable, pero con mayores impactos sobre la biodiversidad y los ecosistemas.

## 1.2 Las energías renovables en México

De acuerdo a la Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y Financiamiento de la Transición Energética, las energías renovables son

aquellas cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por la humanidad, que se regeneran naturalmente, por lo que se encuentran disponibles de manera continua.

El Fondo Mundial para la Naturaleza (WWF) es una organización que juega un papel fundamental en la evolución del movimiento ambientalista internacional, rol que continua en pleno crecimiento y desarrollo. El WWF visualiza un mundo cuyas necesidades energéticas sean satisfechas al 100% por energías renovables [2].

Existen muchas fuentes de energías renovables para la producción como son la energía eólica, la energía solar en su manera térmica, de alta concentración y fotovoltaica, el movimiento del agua en cauces naturales o artificiales, la energía oceánica en sus diferentes formas como son la mareomotriz, maremotérmica, de las olas, de las corrientes marinas y del gradiente de concentración de sal; el calor de los yacimientos geotérmicos, etc. [3]. Países como China, Alemania, Brasil, Estados Unidos, Japón, España e India encabezan la lista de los países que utilizan las energías renovables para la generación de energía eléctrica como se muestra en la Figura 2.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

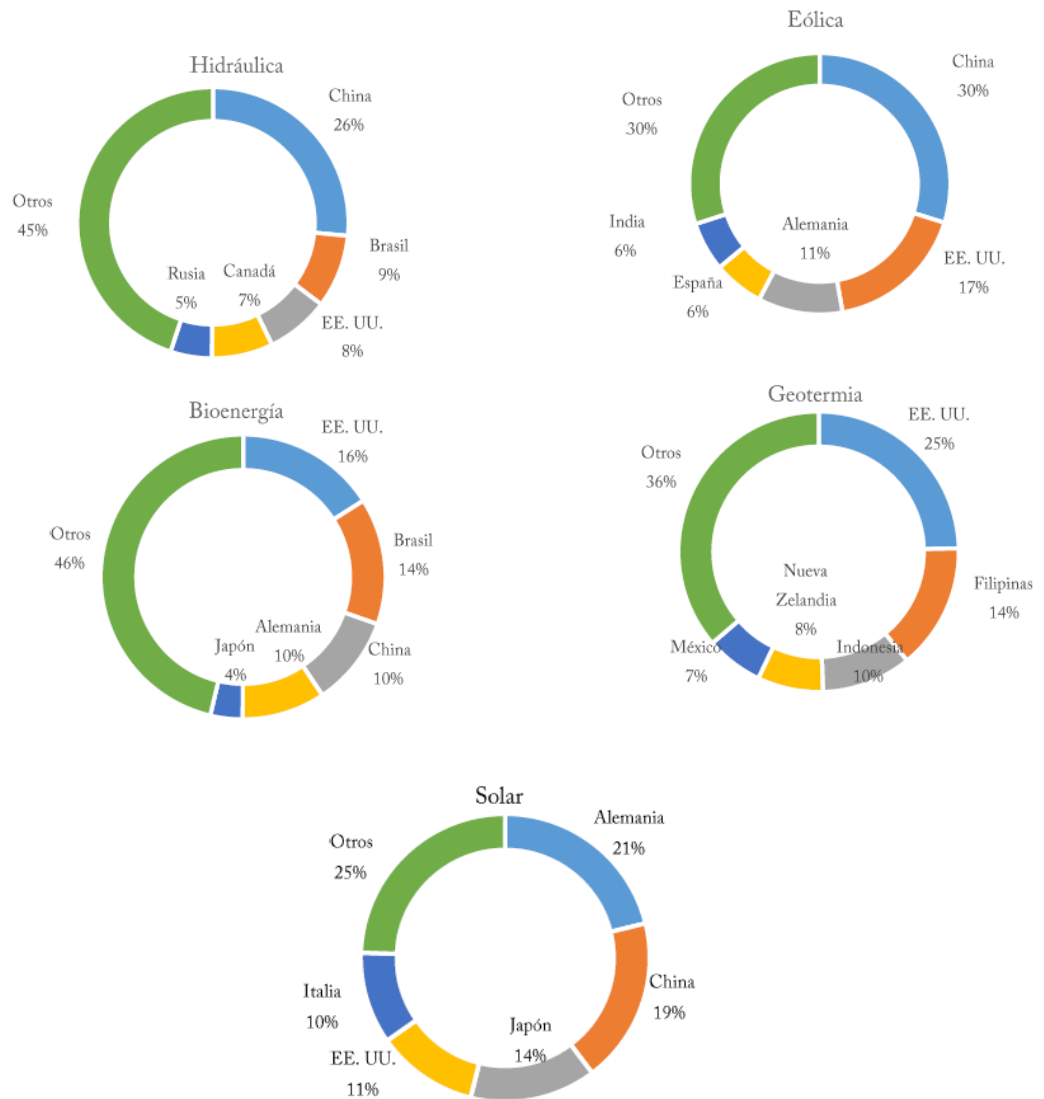


Figura 2 Principales países por tecnología en la utilización de energías renovables para la generación de energía eléctrica.

Fuente: Energías Renovables, ProMéxico, Secretaria de Economía

En el 2014, México dio un incremento considerable en la capacidad efectiva instalada para la generación de energía eléctrica que provinieron de

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

fuentes renovables de energía, esta pasó a 16,047 MW, lo que representa el 24.5% del total de la capacidad instalada (Figura 3).

<b>Recursos</b>	<b>Geotérmica</b>	<b>Hidráulica</b>	<b>Eólica</b>	<b>Solar</b>	<b>Biomasa</b>
Posible	16 165	-	87 600	6 500 000	11 485
Probable	95 569	1 805	9 597	-	391
Probado	892	1 365	9 789	542	579

Figura 3 Potencial de generación eléctrica con energías renovables (GWh/año).

Fuente: Perspectiva de Energías Renovables 2014-2028, SENER.

Actualmente el país tiene 253 centrales en operación y en construcción para la generación de energía eléctrica con fuentes renovables. Los proyectos de energía renovable tienen presencia en el 90% de las entidades federativas del país; sin embargo, Oaxaca y Veracruz son los estados con mayor número de proyectos, eólicos y de bioenergía, respectivamente; también en estados como Sonora, Baja California, Baja California Sur, Sinaloa, etc. poseen un gran número de proyectos enfocados en la energía solar (Figura 4).



Figura 4 Proyectos en operación y en construcción para la generación de electricidad con energías renovables.

Fuente: CRE/CFE/ Medios electrónicos (ME)

Dada la ubicación geográfica de México, es el tercer país más atractivo del mundo para invertir en proyectos de energía solar fotovoltaica, tan sólo detrás de China y Singapur. La irradiación solar media diaria durante el año es de 5.5 kWh/m<sup>2</sup>, puede presentar valores superiores a los 8.5 kWh/m<sup>2</sup>. Si se aprovecharan los altos niveles de irradiación en México, la energía solar pudiera ser una de las principales fuentes de abasto para el país. Las regiones del noreste y norte del país presentan la mayor insolación del territorio nacional. De acuerdo al Inventario Nacional de Energías Renovables (INERE), el recurso solar tiene un potencial de generación de 6´500´000 GWh [4].

México tiene una capacidad de producción anual de módulos fotovoltaicos superior a 312 MW (por encima de Brasil, Chile y Argentina). Entre las principales empresas desarrolladoras de energía fotovoltaica se encuentran:

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Abengoa, Abener, DelSol Systems, Microm e Iberdrola (**Figura 5 Empresas manufactureras de módulos fotovoltaicos.Figura 5)** [5].

Empresa	País de origen	Capacidad de producción MW	Ubicación
Baja Sun Energy Srl de CV	México	100.0	Baja California
ERDM Solar SA de CV	México	60.0	Veracruz
IUSASOL SA de CV	México	125.0	Estado de México
Jabil Circuit Inc	EE. UU.	45.0	Chihuahua
Kyocera Corp	Japón	150.0	Baja California
Sanyo	Japón	65.0	Nuevo León
Solartec SA de CV	México	172.5	Guanajuato
SunPower Corp	EE. UU.	500.0	Baja California
Total		1,217.5	

Figura 5 Empresas manufactureras de módulos fotovoltaicos.

Fuente: BNEF y medios eléctricos 2014

Actualmente se encuentran en construcción diferentes proyectos basados en la energía solar fotovoltaica, que tendrán una capacidad instalada total de 141.66 MW [6].

La Comisión Reguladora de Energía (CRE) autorizó proyectos para la generación de energía en distintos estados del país, siendo el estado de Sonora uno de los más prometedores debido a la irradiación que se encuentra en dicha entidad federativa como se muestra en la

Figura 6.

Entidad	En construcción	Por iniciar obras	Total	% Part
	MW			
Sonora	237	518	755	19 %
Chihuahua	181	495	676	17 %

Coahuila	184	149	333	9 %
Durango	156	136	292	8 %
BCS	117	97	214	6 %
Zacatecas	60	180	240	6 %
Jalisco	149	70	219	6 %
Guanajuato	64	149	214	6 %
Sinaloa	150	30	180	5 %
Aguascalientes	60	120	180	5 %
Tamaulipas	90	-	90	2 %
SLP	30	60	90	2 %
Otros	271	80	351	9 %
Total	1 749	2 084	3 833	

Figura 6 Proyectos autorizados por la CRE para la generación de energía solar.

México implementó un programa especial para el aprovechamiento de energías renovables, mediante el Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018, cuyo objetivo es el aumento de la capacidad instalada y la generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables de energía, la línea base actual es el 28.4 % y la meta a alcanzar en el 2018 es del 34.6 % [7]. En la Estrategia Nacional de Energía presentada en el 2012 por la Secretaría de Energía, el Gobierno de México plantea un escenario en el que el 35 % de la electricidad sea provisto por energías renovables con la visión del 2026 [8].

### 1.3 Energía solar fotovoltaica

La energía proveniente del sol es radiación solar y está presente en muchos procesos que ayudan a soportar la vida en la tierra, por ejemplo la fotosíntesis que es un proceso en donde las plantas usan la energía radiante que proviene del sol para crecer; las plantas absorben la energía radiante y la convierten en glucosa y azúcares simples, además de convertir el  $\text{CO}_2$  que producimos los seres vivos en  $\text{O}_2$  [9, 10].

La energía solar presenta algunas ventajas como:

- Es una energía limpia, porque no emite ningún tipo de residuo.
- Es una fuente prácticamente inagotable de energía.
- Es una energía gratuita.
- Es adaptable a las necesidades.
- Compensan desigualdades, es decir, los países menos desarrollados disponen de ella y no necesita importación [11].

La cantidad de energía solar que llega diariamente a la tierra es diez mil veces mayor que la que se consume al día en el planeta, pero los seres humanos tratamos de aprovecharla de algunas maneras, ya que la energía solar se puede convertir en energía térmica y en energía eléctrica, por lo tanto se puede usar para todos los usos que puedan funcionar con cualquier otra fuente convencional de energía [12-13].

La energía solar térmica consiste en el aprovechamiento de la energía procedente del sol para transferirla a un medio portador de calor, generalmente



agua o aire. La tecnología actual permite también calentar agua con el sol hasta producir vapor y posteriormente obtener energía eléctrica.

La energía solar fotovoltaica es la encargada de transformar directamente a la energía solar en energía eléctrica, esto se consigue aprovechando las propiedades de los materiales semiconductores mediante las celdas solares.

### **1.4 Celdas solares**

Los semiconductores son compuestos o elementos que tienen una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor eléctrico pero superior a la de un aislante; las celdas solares basadas en semiconductores son fundamentalmente dispositivos bastante simples. Un diodo semiconductor separa y colecta a los portadores de carga y conduce la corriente eléctrica generada preferentemente a una dirección específica. Por lo tanto, una celda solar es simplemente un diodo semiconductor que ha sido diseñado y construido para absorber y convertir la energía solar en energía eléctrica de manera eficiente [15].

El material base para la fabricación de dichos dispositivos suele ser el Silicio (Si) debido a que es un elemento muy abundante en la tierra pero la fabricación de estas celdas solares resulta ser un proceso altamente costoso, tanto económicamente como con el tiempo de obtención de las celdas debido a que se requieren procesos especiales para la elaboración de lingotes de silicio, de los cuales se cortan posteriormente obleas; cuando se realizan a partir de

silicio reciclado a partir de las industrias de electrónica también sirve como materia prima para producir el silicio grado solar, pero debido a que la purificación de este material debe ser de alta pureza incrementa aún más el costo de obtención, además, de la gran cantidad de material utilizado en las celdas solares.

En la actualidad se buscan alternativas para tratar de suplir al silicio en las celdas solares, es por ello la búsqueda de nuevos materiales semiconductores para poder mejorar la eficiencia de las celdas solares empleando la tecnología de las películas delgadas ya que como su nombre lo dice necesitan mucho menos material y así mismo disminuye el costo de las mismas, al contrario que en las celdas elaboradas a base de silicio que necesitan espesores notables alrededor de los 100  $\mu\text{m}$ , es por ello la búsqueda de nuevos dispositivos para la conversión de la energía solar a la energía eléctrica. [16].

### **1.4.1 Celdas solares en película delgada**

Las películas delgadas son materiales creados mediante procesos de nucleación aleatorias a partir de compuestos que condensan o reaccionan sobre un sustrato en forma de átomos/iones/moléculas. El espesor es una variable importante que se utiliza para poder llamar a las películas delgadas, las cuales para un criterio más generalizado se consideran que a valores de espesores menores a 10  $\mu\text{m}$  y hasta el área de nanómetro, según este parámetro estaremos ante una película delgada o gruesa [17].

Las celdas solares en películas delgadas o de segunda generación que están hechas a partir del depósito de una o más películas delgadas, son depositadas sobre diferentes sustratos tales como vidrio, plástico o algún metal. Este tipo de tecnología cada vez se va enfocando más en generar energía a partir de dispositivos más sencillos y a la vez tratar de minimizar los espesores y ampliar su disponibilidad.

### **1.5 Uniones fotovoltaicas**

Idealmente el material absorbedor de una celda solar en película delgada eficiente debe de ser un semiconductor con una energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de 1.5 eV, con un coeficiente de absorción alrededor de  $10^5 \cdot \text{cm}^{-1}$ , alta eficiencia cuántica de los portadores de carga excitados y debe de ser capaz de formar una buena unión electrónica [18].

Los semiconductores conducen la electricidad como consecuencia del movimiento independiente de dos tipos de portadores de carga móviles: huecos y electrones. En un espécimen puro hay el mismo número de portadores de carga de ambos tipos (huecos y electrones), por lo que el material en esencia es neutro (Figura 7). Sin embargo, cuando un semiconductor es dopado, aunque siempre exista la presencia de ambos tipos de conducción, el tipo de impureza determinará la predominancia de una clase de conducción u otra. Si el material es dopado con la impureza donadora de electrones, la conducción será predominantemente electrónica, es decir será un material tipo n, pero si el

material ha sido dopado con una impureza aceptora de electrones, la conducción predominante será por huecos, es decir un material tipo p.

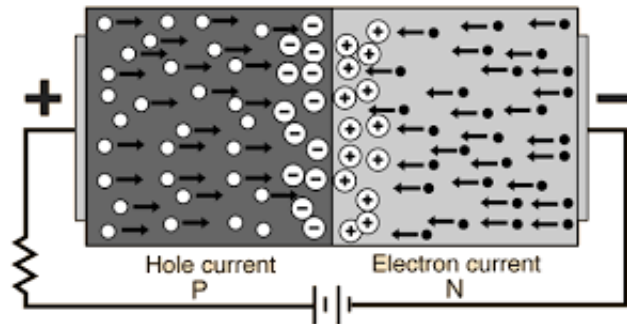


Figura 7 Unión de semiconductores n-p.

Similarmente al caso de un metal, la aplicación de voltaje en un material tipo n, causará que un electrón débilmente ligado al átomo de impureza, se mueva hacia un punto de potencial positivo. En un material tipo p, por otro lado, la conducción se da por portadores de carga positiva (huecos), que se mueven hacia la terminal negativa del circuito (flujo de corriente por huecos). En la terminal negativa los huecos que "llegan" son neutralizados por los electrones emitidos por la terminal, mientras que en la terminal positiva los electrones, provenientes de los enlaces covalentes debilitados, son removidos para dar lugar a la formación de nuevos huecos. Los nuevos huecos se mueven otra vez hacia la terminal negativa (mientras los electrones se dirigen hacia la terminal positiva), y son anulados por los electrones emitidos en esa terminal (Figura 8) [19].

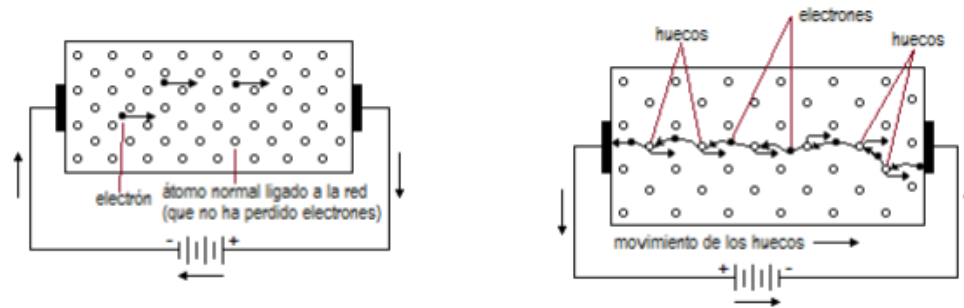


Figura 8 Flujo de corriente para un material tipo n (izquierda) y uno tipo p (derecha).

Las uniones p-n se forman mediante la unión de materiales semiconductores tipo n y tipo p, desde la región de tipo n tiene una alta concentración de electrones y el tipo p tiene una alta concentración en huecos, los electrones se difunden desde el lado tipo n hasta el lado tipo p y del mismo modo, los huecos fluyen desde el lado tipo p hasta el tipo n. Si los electrones y los huecos no se cargaron, este proceso de difusión continuaría hasta que la concentración de electrones y de huecos en los dos lados sean los mismos (Figura 9).

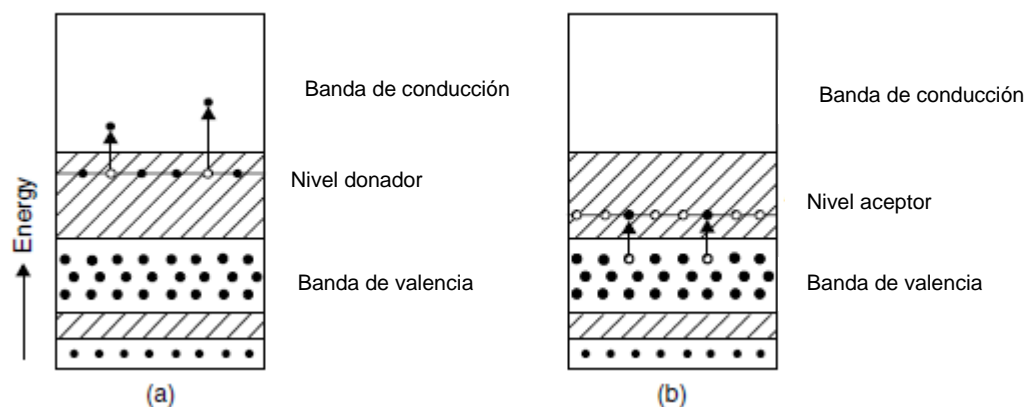


Figura 9 Diagramas de energías de bandas para semiconductores tipo n (a) y tipo p (b).

Sin embargo, en una unión p-n, cuando los electrones y los huecos se mueven hacia el otro lado de la unión, que dejan atrás las cargas expuestas en los sitios de átomos dopantes, se fijan en la red cristalina y son incapaces de moverse. En el lado tipo n, los núcleos de los iones positivos están expuestos y en el lado tipo p, los núcleos de iones negativos están expuestos. Se forma un campo eléctrico entre los núcleos de iones positivos del material tipo n y núcleos de iones negativos en el material tipo p. Esta región es llamada “región de agotamiento”, dicha región surge del desequilibrio de cargas originada por la circulación por difusión de los portadores a través del material, es decir, hay una carga positiva en el lado n y una zona negativa en el lado p (Figura 10). El desequilibrio de cargas resultantes debe de ir acompañado de una diferencia de potencial la que anula la circulación total de carga cuando se alcanza el equilibrio, y así se construye la unión [20].

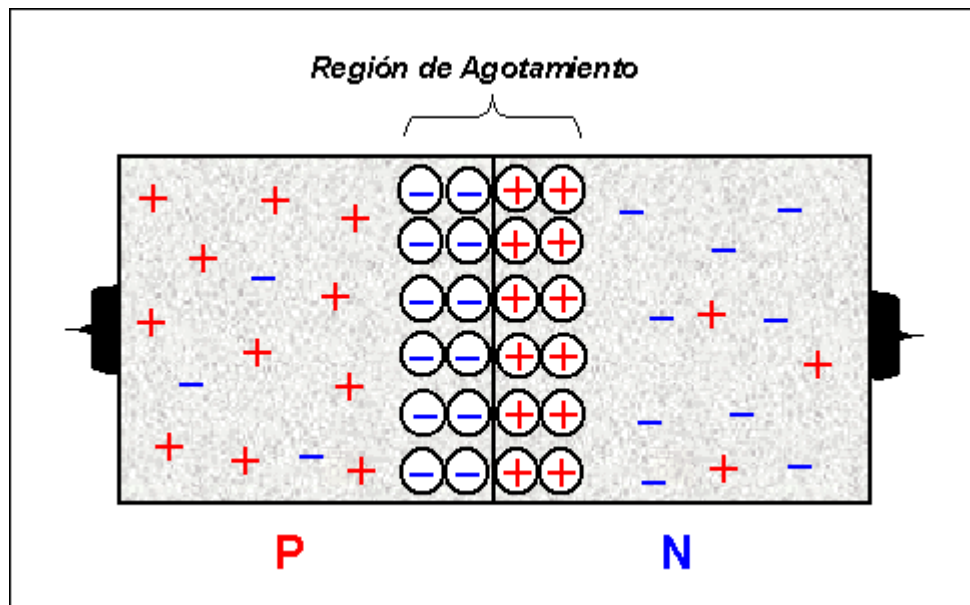


Figura 10 Región de agotamiento en semiconductores.

### 1.5.1 Homouniones

Las homouniones (uniones p-n) explicadas hasta el momento utilizan el mismo material semiconductor a uno y otro lado de la unión, solo cambia el tipo de átomo dopante o la concentración del mismo. Puede ser entre semiconductores del mismo tipo, o bien uno de ellos pueden ser tipo p y el otro tipo n. Con ello se consigue una Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) constante a través de la unión, sin embargo, esta clase de uniones han mostrado pocas eficiencias e inestabilidad en las mismas.

### 1.5.2 Heterouniones

Las heterouniones son uniones en donde la energía de banda prohibida cambia a través de la unión debido a que esta se ha formado al poner en contacto dos tipos de materiales semiconductores, cada uno de ellos con una  $E_g$  diferente y diferentes conductividades. Ahora se puede producir la adsorción de fotones a partir de dos frecuencias diferentes, con lo que aumenta el total de fotones componentes del espectro solar que son adsorbidos por la celda, son lo que disminuye las perdidas debidas a un exceso de energía de fotones. El semiconductor de banda más ancha suele ponerse en la parte superior, de modo que los fotones de menos energía, pero suficiente para excitar al semiconductor de banda más estrecha colocado debajo, puedan atravesar esta primera capa sin ser absorbidos [21].

Algunos de los requisitos para formar una heterounión de buena calidad son:

- Las constantes de red de los dos materiales semiconductores debe de ser casi iguales.
- Las afinidades electrónicas deben de ser compatibles.
- Los coeficientes de expansión térmica deben de estar cerca.

El desajuste de constantes de red y el coeficiente de expansión térmica conduce a dislocaciones interfaciales en la heterounión, que dan lugar a los estados que actúan como centros de captura. Las diferencias en la afinidad electrónica entre los dos materiales pueden dar lugar a discontinuidades de energía en forma de una clavija, en una o ambas de las bandas de energía en una heterounión.

Existen también tipos de uniones p-i-n donde se aprovecha el hecho de más materiales semiconductores. Especialmente los semiconductores de banda prohibida directa (es decir, coeficientes de absorción grandes), la mayoría de los pares electrón – hueco se crean muy cerca de la superficie. Si se coloca una capa intrínseca delgada entre la capa tipo n y la capa tipo p, el espesor de la región de agotamiento es una fracción significativa más gruesa del total de la celda solar. Los portadores de carga ayudan al campo eléctrico en la región de agotamiento, lo que ayuda a compensar los tiempos de vida baja en algunos materiales.

### **1.6 Funcionamiento y propiedades de las celdas solares**

Los pasos básicos en el funcionamiento de una celda solar son:

- La generación de portadores de luz generada.



- La luz recogida generada lleva a generar una corriente.
- La generación de voltaje a través de la celda solar.
- La disipación de potencia en las cargas y en las resistencias parásitas.

Sin embargo, las celdas solares como se mencionó anteriormente está formada por capas (para llevar a cabo la unión p-n), dichas capas se presentan a continuación.

### 1.6.1 Capas en una celda solar

Para realizar una celda solar en película delgada primero se necesita un sustrato, este es un componente inactivo en la estructura; es inerte químicamente al depositar cada una de las capas del proceso de fabricación de la celda solar, posteriormente se necesita un óxido conductor transparente (TCO), debido a que los óxidos conductores transparentes son semiconductores de tipo-n con alto nivel de dopaje, con altas conductividades eléctricas y alta transparencia en el rango visible del espectro, además de tener una alta estabilidad mecánica y térmica. Los óxidos conductores transparentes son:  $\text{SnO}_2:\text{In}$  también llamado ITO,  $\text{SnO}_2:\text{F}$  también llamado FTO los cuales presentan las características ya mencionadas [23]. Luego se encuentra la capa ventana (tipo n), esta capa realiza el papel de emisor en una unión p-n de una celda, es decir, es la que permite la entrada de toda la radiación solar, esta capa no debe de absorber radiación para que la luz alcance la zona de la unión y la capa absorbedora; su energía de banda prohibida ( $E_g$ ) debe de ser lo suficiente alta para minimizar su absorción óptica y con un espesor muy

delgado. El compuesto más utilizado para este tipo de celdas como capa ventana es el CdS [24]. Si se coloca una capa intrínseca delgada entre la capa ventana (tipo n) y la capa absorbedora (tipo p), el espesor de la región de agotamiento es una fracción significativa más gruesa del total de la celda solar y los portadores de carga ayudan al campo eléctrico en esta región, lo cual ayuda a compensar los tiempos de vida baja en algunos materiales y la capa absorbedora (tipo p) es la capa que absorbe los fotones de la radiación solar y convierte la energía electromagnética para generar pares electrón-hueco; esta capa es la base de la unión p-n en la celda solar. El coeficiente de absorción óptico de la capa absorbedora tiene que ser alto con el fin de absorber la mayor parte de la radiación solar dentro de la película delgada. Algunos de los compuestos más utilizados como capa absorbedora pueden ser materiales binarios, ternarios y cuaternarios [25, 26, 27].

### **1.6.2 Estructuras**

En la tecnología de las películas delgadas existen algunas estructuras de configuraciones de celdas solares, dentro de las que se han logrado mayores eficiencias son las configuraciones en superestrato, substrato y tándem.

#### **1.6.2.1 Estructura en configuración superestrato**

El término superestrato se refiere a la configuración en el que el sustrato de vidrio no solo se utiliza como estructura soporte, sino también como ventana para la iluminación, en esta estructura el vidrio está por encima de las capas al

momento de recibir la radiación solar. Este tipo de configuración presenta una estructura de la siguiente manera: un sustrato, un óxido conductor transparente (TCO), una capa ventana, una capa absorbedora y un contacto metálico como se muestra en la Figura 11. Se debe de utilizar solamente sustratos transparentes debido a que por esa zona entra la radiación solar a la celda con esta estructura [29].

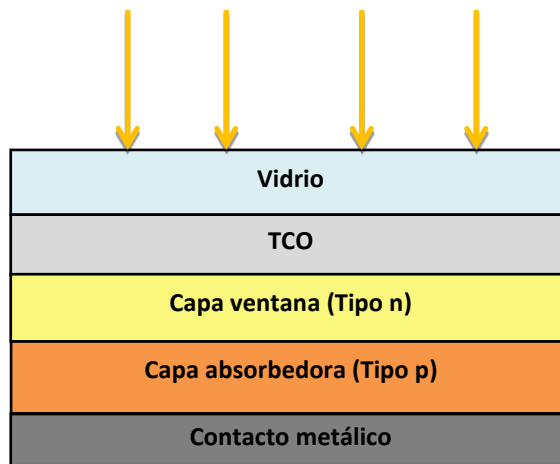


Figura 11 Estructura de una celda solar en configuración superestrato.

### 1.6.2.2 Estructura en configuración sustrato

Las celdas solares en configuración sustrato presenta una estructura de la siguiente manera: un sustrato que puede ser de vidrio o hecho de algún polímero, puede ser flexible o no, puede ser transparente u opaco debido a que la radiación solar entrará por la parte frontal de la celda, un contacto metálico, una capa absorbedora, una capa ventana y un óxido conductor transparente (TCO) como se muestra en la Figura 12 [30].

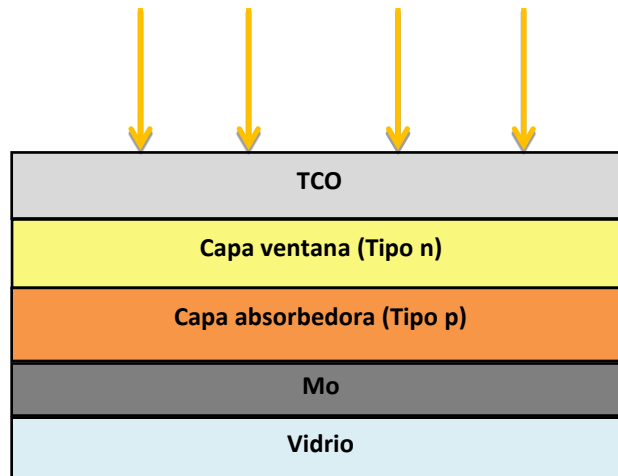


Figura 12 Estructura de una celda solar en configuración sustrato.

### 1.6.2.3 Estructura Tándem

Las celdas solares con configuración tándem o también llamado dispositivo de múltiples conexiones, posee varias capas absorbedoras con diferentes intervalos de banda, estos se apilan para formar un dispositivo conectado en serie. Los intervalos de banda están diseñados para absorber diferentes longitudes de onda de luz la capa orientada hacia la radiación solar debe de tener el intervalo de banda más ancha, para absorber las longitudes de onda más cortas y las siguientes capas tendrán intervalos de bandas más pequeños, la estructura de esta celda se indica en la Figura 13 [31, 32].

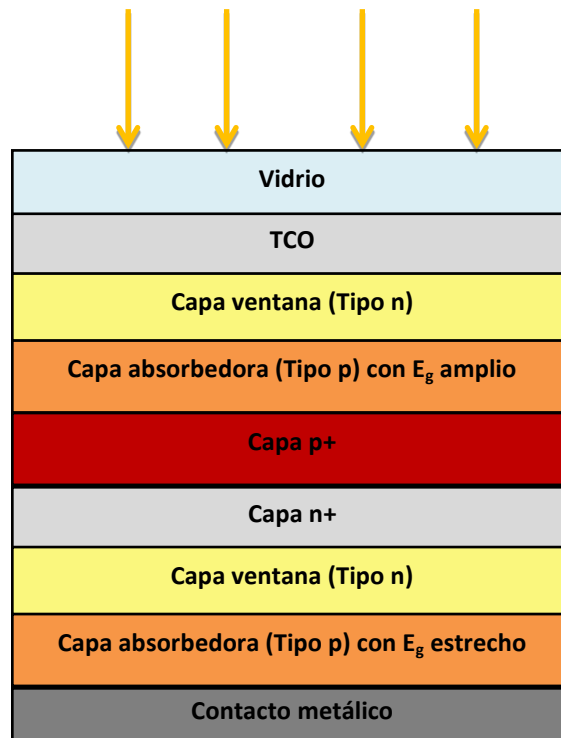


Figura 13 Estructura de una celda solar en configuración Tándem.

### 1.6.3 Funcionamiento de una celda solar

La unión p-n como se muestra en la sección 1.5.2 donde se genera el segundo proceso que es la transportación de estos portadores de la unión p-n. Los portadores se separan por la acción del campo eléctrico existente en la unión p-n. Si el portador minoritario generado por la luz llega a la unión p-n, se hace circular a través del cruce por el campo eléctrico en la unión, donde actualmente se encuentra un portador mayoritario. Si el emisor y la base de la celda solar están conectados entre sí, los portadores de luz generada por el flujo a través del circuito externo (Figura 14).

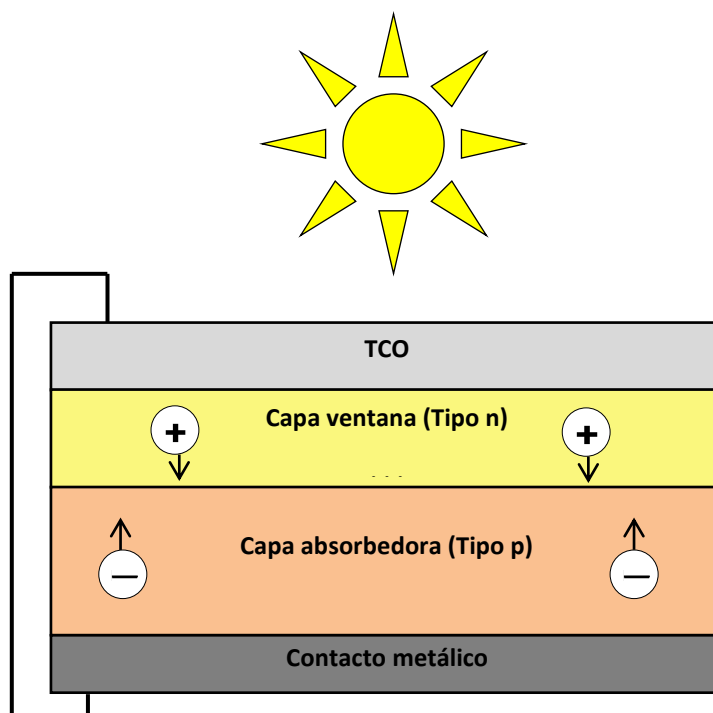


Figura 14 Funcionamiento de una celda solar al incidir radiación.

### 1.7 Técnicas de depósito de películas delgadas

Las celdas solares se realizan a partir de películas delgadas estas se pueden depositar por muchas técnicas como: la técnica de adsorción y reacción iónica sucesiva en capa (SILAR) [33], *sputtering* [34], rocío pírolítico [35], electrodeposición [36], depósito por baño químico [37], entre otras. Esta última técnica es la que se utilizará en el presente trabajo.

### 1.8 Técnica de depósito por baño químico (CBD)

La técnica de depósito por baño químico (CBD), por sus siglas en inglés *Chemical Bath Deposition*, es una técnica para depositar materiales en película

delgada en donde se pueden utilizar variables como el tiempo y la temperatura. Esta técnica se basa en una reacción química controlada por efecto de la precipitación. En donde los sustratos se sumergen en una solución con una fuente de calcogenuro, el ion metálico y un agente complejante.

El depósito por baño químico presenta algunas ventajas como:

- Es un método sencillo.
- Se realiza a temperaturas relativamente bajas (aproximadamente de 10 a 70 °C).
- Es una técnica de bajo costo debido a que no necesita el uso de equipo y material sofisticado y por consiguiente, el consumo de energía es menor.
- Es una técnica reproducible y que se puede llevar a escala industrial.

La técnica de depósito por baño químico para llevarse a cabo debe de cumplir con los siguientes requisitos:

- El compuesto debe de obtenerse por precipitación.
  - El compuesto debe de ser insoluble en la solución usada, es decir, no se debe de disolver en la misma sustancia donde se genera.
  - El compuesto debe de ser químicamente estable.
  - Si la reacción procede vía del anión libre, este anión debe ser generado relativamente de forma lenta, esto para prevenir una rápida precipitación.
- Si la reacción es de tipo complejo-descomposición, la descomposición del complejo metálico debe de ocurrir de manera lenta.

El proceso de depósito de las películas delgadas utilizando esta técnica se lleva a cabo en cuatro etapas que son:

- **Incubación:** Los reactivos de la solución entran en contacto y llegan a un equilibrio químico, algunos se disocian y otros se acomplejan.
- **Nucleación:** El sustrato es cubierto por una capa de núcleos de precipitado de hidróxido del metal estudiado, los iones  $\text{OH}^-$  son sustituidos por los iones no metálicos, para formar la primera capa de película, la cual está funcionando como superficie que promueve el crecimiento.
- **Crecimiento:** Ocurre un aumento relativamente rápido en el espesor de la película.
- **Terminación:** El crecimiento de la película se hace cada vez más lento hasta que se detiene debido al agotamiento de los reactivos, formándose partículas grandes en la superficie del sustrato, esto se observa como una capa polvosa en la superficie [38].

### 1.9 Principios de depósito en compuestos ternarios

Existen distintos mecanismos a seguir en el depósito químico de compuestos ternarios. El primer mecanismo se da por la adsorción de iones metal 1 y el calcogenuro como se muestra en la Figura 15, el cual tiene un producto de solubilidad menor, formándose así una capa del calcogenuro de metal 2 alrededor del metal 1. Dependiendo de las direcciones de las fuerzas envueltas en el proceso, la capa adsorbida podría quedarse así o podría haber una difusión obteniéndose una mezcla de las 2 fases o una solución sólida.



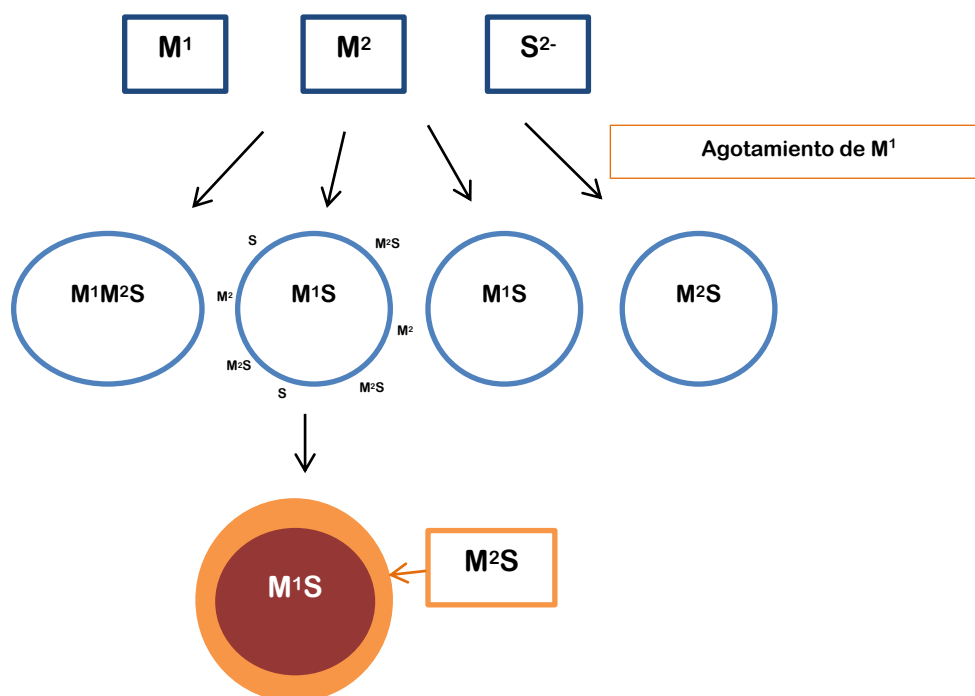


Figura 15 Mecanismo de formación de compuestos ternarios en película delgada.

Otro mecanismo implica la formación y, la precipitación directa del compuesto ternario y ocurre cuando los productos de solubilidad de los calcogenuros de los metales son similares y puede ser una fase mixta o una solución sólida. También podría darse el caso de que se formen los calcogenuros de los metales individuales. Si un mecanismo de descomposición de complejo está involucrado, entonces el factor más importante es, las fuerzas de enlace de metal-calcogenuro, que esto es similar a las diferencias en los productos de solubilidad de los calcogenuros de los metales involucrados.

Existen muchos compuestos ternarios utilizados en celdas solares como capa absorbadora como son el  $CuInSe_2$ ,  $CuInS_2$ ,  $CuBiS_2$ ,  $Cu_3BiS_3$ ,  $CuSbS_2$ , entre otros.

### 1.10 Características de las películas de $\text{CuSbS}_2$

Uno de los materiales ternarios más utilizados son los que poseen cobre y antimonio por ejemplo el  $\text{CuSbS}_2$  es un material semiconductor que puede ser utilizado como capa absorbadora por su alto coeficiente de absorción ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) y presenta una energía de banda prohibida entre 0.91 y 1.89 eV, además presenta una conductividad tipo-p y es un compuesto estable [39].

Los cristales de  $\text{CuSbS}_2$  en la estructura tipo chalcostibita o calcostibita presentan un ordenamiento ortorrómbico como se muestra en la Figura 16 con un grupo espacial Pnma [40, 41, 42].

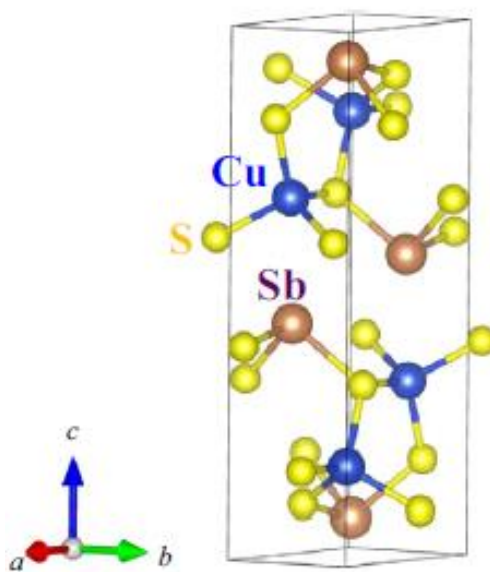


Figura 16 Estructura tipo chalcostibita.

Este trabajo se enfoca en desarrollar celdas solares en varias configuraciones y realizando modificaciones a ciertos parámetros como temperaturas, diferentes

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

tipos de estructuras en la capa ventana (CdS), etc. todo esto utilizando el  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora por la técnica de depósito por baño químico.

## **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

Este capítulo contiene algunos artículos científicos con los cuales han trabajado con el material  $\text{CuSbS}_2$  presentando las características y propiedades del mismo; de igual manera se presentan trabajos de alta relevancia de este material incorporado en celdas solares en configuraciones superestrato y substrato, el capítulo finaliza con los objetivos planteados, la hipótesis y las metas alcanzadas para el proyecto de Tesis de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

## 2.1 Antecedentes de polvos de $\text{CuSbS}_2$

En el 2003, Changhua An *et al.* sintetizaron nanobastones de  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica hidrotermal asistida por surfactantes, en donde la concentración del surfactante es clave para la obtención de los nanobastones, realizaron soluciones de  $\text{SbCl}_3$  con tiourea y soluciones de  $\text{CuCl}$  con tiourea, dichas soluciones se mezclaron y agregaron bromuro de cetiltrimetilamonio como agente surfactante, la solución homogénea la colocaron en un autoclave a 150 °C por 12 h. Posteriormente, el precipitado fue lavado con alcohol y filtrado en vacío para la obtención de los nanobastones de  $\text{CuSbS}_2$ . Mediante la difracción de rayos X (XRD) pudieron observar la obtención de la fase ortorrómbica del  $\text{CuSbS}_2$ , sin embargo, se detectaron picos de impureza  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , utilizando el surfactante con una concentración de 0.034 M. Con las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) lograron observar la formación de los nanobastones de  $\text{CuSbS}_2$  [43].

En el 2009, Jian Zhou *et al.* elaboraron cristales de  $\text{CuSbS}_2$  por una reacción solvotermal en donde colocaron Sb, Cu, S, agua y 1,2 diaminopropano en un tubo de ensayo a 160 °C por 10 días, posterior a esto los cristales fueron lavados con etanol y éter etílico, secados y almacenados en vacío. El material presentó propiedades semiconductoras con una  $E_g$  de 1.38 eV [44].

En el 2014, Walelign Wubet *et al.* Prepararon  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de sinterización reactiva a partir de la mezcla de  $\text{CuS}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a 350, 375, 400 y 450 y 500 °C por dos horas. La temperatura de tratamiento térmico fue de 400 °C por 30 min, 1, 2 y 3 h. Mediante XRD se pudo observar que no es hasta 400 °C con 2 h de tratamiento térmico en donde se obtiene la fase deseada, sin impurezas a esa temperatura de igual manera es a la temperatura en donde se obtiene una mayor conductividad la cual fue de  $15 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  [45].

## 2.2 Antecedentes de películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$

En el 2011, D. Colombara *et al.* depositaron películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  vía calcogenización sobre  $\text{SnO}_2$ , en donde primero se depositó de dos maneras los precursores metálicos. La primera, a través de la evaporación térmica el Cu, seguido del Sb, ambos en sus precursores metálicos obteniendo un espesor de 2  $\mu\text{m}$  y la segunda por electrodeposición. Después realizaron una calcogenización del S y Se. Mediante la difracción de rayos X identificaron la fase calcostibita. La  $E_g$  fue de 1.5 eV y encontraron que la temperatura mínima para la obtención del material ternario es 350 °C, existieron algunas diferencias en la morfología dependiendo de la ruta de síntesis seguida, en donde observaron que la ruta por electrodeposición es más homogénea que la de evaporación térmica [46].

En el 2011, C. Garza *et al.* prepararon películas de  $\text{CuSbS}_2$  sobre vidrio partiendo del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  depositado por el método de depósito por baño químico

obteniendo un espesor de 300 nm para evaporar sobre él diferentes espesores de Cu. Después realizaron un tratamiento térmico a 380 °C en vacío por 1 y 2 h, para la obtención de dicho material. Mediante XRD lograron identificar la fase ortorrómbica del material. A partir de la  $E_g$  calculada desde 1.56 hasta 1.52 eV, comprobaron que al aumentar el espesor de Cu disminuye la  $E_g$  y aumenta su conductividad. Ellos reportaron que estas películas presentaron una conductividad alta de  $60 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  para la película con 30 nm de Cu que presenta la fase ternaria [47].

En el 2014, Y. Fadhli *et al.* Investigaron los efectos como el tiempo de tratamiento térmico y la naturaleza del sustrato en la preparación de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  en donde investigaron los efectos como el tiempo de tratamiento térmico y la naturaleza del sustrato (sustrato de vidrio Pyrex y vidrios grabados con ácido), las películas fueron depositadas por la técnica de evaporación térmica, y el tratamiento térmico fue a 250 °C por 60 y 120 min en aire. Mediante XRD se logró obtener la fase deseada. Sin embargo, se muestra una impureza de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  para ambos vidrios y para ambos tiempos de tratamiento térmico, además de obtener  $E_g$  entre 1.36 – 1.60 eV [48].

En el 2015, Adam W. Welch *et al.* estudiaron el potencial de los materiales Cu-Sb-S libres sintetizados por un magnetrón *sputtering* con *targets* de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de donde resultaron algunos compuestos como  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  destacando al material con estructura tipo calcostibita el cual presentó una  $E_g$  de 1.5 eV y un coeficiente de absorción de

$10^5 \text{ cm}^{-1}$ , también se demostró que el  $\text{CuSbS}_2$  en su fase pura se puede obtener debido a la sublimación del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [49].

En el 2015, Ramos Aquino *et al.* reportaron la síntesis y caracterización para películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  por spray pirolisis utilizando los precursores  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ , tiourea y lo disolvieron en etanol, y los sustratos se mantuvieron a  $200^\circ\text{C}$ , las películas fueron caracterizadas por XRD en donde se pudo comprobar que los planos corresponden a la obtención de la fase cristalina ortorrómbica tipo chalcostibita con una fase secundaria de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , la  $E_g$  presentada fue de 1.45 eV, el material presenta una conductividad tipo p. [50]

En el 2015, A. Rabhi *et al.* depositaron películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  por el método de Bridgman, el cual consiste en calentar Cu, Sb y S en proporciones estequiométricas hasta fundir. El material fue depositado en un sustrato de vidrio recubierto con Mo por evaporación térmica al vacío, las películas obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) en donde lograron comprobar la obtención del material ternario; el cual presentó una  $E_g$  desde 1.40 hasta 1.75 eV y una conductividad del orden de  $10^{-4} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$  [51].

En el 2016, Arshad Hussain *et al.* fabricaron películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de co-evaporación sobre sustratos de vidrio, utilizando  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  como precursores, dichas películas fueron depositadas en alto vacío ( $10^{-5}$  Torr) con un calentamiento de 150, 250 y  $350^\circ\text{C}$  por 1 h en una



atmosfera de argón, los resultados se vieron favorecidos a 350 °C debido a que mediante XRD demostraron la obtención de la estructura calcostibita con una  $E_g$  de 1.5 eV observando una disminución de la resistividad de 12.5 a 1.43  $K\Omega\cdot cm$  al aumentar la temperatura de 150 a 350 °C [52].

### 2.3 Antecedentes de celdas solares utilizando el $CuSbS_2$

En el 2005, Y. Rodríguez-Lazcano *et al.* depositaron películas delgadas de  $CuSbS_2$  sobre óxido de estaño dopado con flúor ( $SnO_2:F$ ) para la elaboración de una celda solar en configuración superestrato por el método de depósito por baño químico. Dicho material se elaboró a partir de  $Sb_2S_3$  y sobre esta se depositó el  $CuS$  por la misma técnica, posteriormente, le dieron tratamiento térmico a 350 °C en vacío. La conductividad que reportaron fue del orden de  $10^{-4} (\Omega\cdot cm)^{-1}$ . Posteriormente, fabricaron el dispositivo utilizando el  $CuSbS_2$  como capa absorbadora. La estructura de la celda solar fue Vidrio/ $SnO_2:F$ -(n) $CdS:In$ -(i) $Sb_2S_3$ -(p) $CuSbS_2$ . Dicha celda se caracterizó por su gráfica J-V, de la cual obtuvieron un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 345 mV y densidad de corriente en corto circuito ( $J_{sc}$ ) de 0.2  $mA/cm^2$ , cabe destacar que en este artículo no presentan un factor de forma (FF) ni reportan una eficiencia ( $\eta$ ) [53].

En el 2007, S. Messina *et al.* depositaron por la técnica de depósito por baño químico películas delgadas de  $Sb_2S_3$  utilizando como precursores el  $SbCl_3$  y  $Na_2S_2O_3$  a diferentes temperaturas, desde 3 hasta 10 °C por 8 h de depósito.

Posteriormente, las películas fueron tratadas térmicamente de dos maneras, la primera en una atmósfera de  $N_2$  y la otra en aire, obteniendo espesores de  $\approx 500$  nm. Las películas se caracterizaron utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD) en donde obtuvieron la fase esperada, se presentó una  $E_g$  de 1.7 eV. De igual manera por el método de baño químico depositaron películas delgadas de  $Sb_2S_3$ -CuS, en las cuales se siguieron las condiciones del  $Sb_2S_3$  y después se depositó el CuS por la técnica antes mencionada, para posteriormente someterlos a un tratamiento térmico de 200 °C por 1 h en aire, mediante XRD se logró comprobar la obtención de ambos compuestos, reportan una  $E_g$  de 1.54 eV y una conductividad de  $10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ . Dichos materiales se incorporaron en una celda solar utilizando  $SnO_2:F$  y una iluminación de una lámpara de tungsteno con una potencia de 850 W/m<sup>2</sup>. El dispositivo con estructura  $SnO_2:F$ -CdS- $Sb_2S_3$ -Ag presenta un  $V_{oc}$  de 470 mV y  $J_{sc}$  de 0.02 mA/cm<sup>2</sup>; en celda solar con estructura  $SnO_2:F$ -CdS- $Sb_2S_3$ -CuS-Ag se obtienen valores de  $V_{oc}$  de 460 mV y una  $J_{sc}$  de 0.4 mA/cm<sup>2</sup> y no presentan eficiencia ( $\eta$ ) [54].

En el 2014, W. Septina *et al.* depositaron  $CuSbS_2$  sobre sustratos de Mo (vidrio/Mo) por electrodeposición del Cu y Sb. Enseguida, realizaron una sulfuración a 450 °C por 1 h. Dicho material lo incorporaron en una celda solar en configuración sustrato con estructura: Al/ZnO/CdS/ $CuSbS_2$ /Mo/vidrio, dicha celda se caracterizó mediante la curva J-V obteniendo valores de  $J_{sc}$  de 14.73

$\text{mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}$  de 0.49 V con una  $\eta=3.1\%$ , en donde se puede observar que se obtiene una eficiencia considerable al utilizar la configuración en sustrato [55].

En el 2014, A.C. Rastogi *et al.* mediante líquidos iónicos lograron depositar por el método de electrodeposición películas de  $\text{CuSbS}_2$  para su aplicación en celdas solares. Primero, el líquido iónico fue preparado con cloruro de colina y urea a 80 °C en agitación con un flujo de  $\text{N}_2$  hasta que el líquido se vuelve transparente, después se disolvieron las sales  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  posteriormente se añadió una solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  10 mM. El electrodeposición se realizó sobre FTO utilizando este como cátodo, utilizaron un electrodo de Pt y un electrodo de referencia. El electrodeposición fue de -0.6 a -0.7 V. Mediante la difracción de rayos X (XRD) se comprobó la obtención de la fase de interés. La  $E_g$  calculada fue desde 1.66 hasta 1.73 eV. El material fue aplicado como capa absorbidora (con un espesor de 600 nm) en una celda solar en configuración superestrato utilizando ZnO como capa ventana (50 nm) y contactos de Ag. La estructura de la celda fue: Ag/p- $\text{CuSbS}_2$ /n-ZnO/FTO, presenta la gráfica típica de un diodo, sin embargo, no presenta efecto bajo iluminación [56].

En el 2014, Benítez Garza obtuvo películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  en un solo depósito por la técnica de baño químico con un espesor de 335 nm tratada térmicamente a 380 °C a  $5 \times 10^{-3}$  torr. Se corroboró la obtención del material por XRD obteniendo la fase calcostibita. El valor de  $E_g$  para las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  fue de 1.23 eV. La conductividad que presenta el material fue de  $0.19 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Las celdas fueron desarrolladas con algunas estructuras como:

vidrio/SnO<sub>2</sub>:F/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuSbS<sub>2</sub>/C/Ag obteniendo resultados prometedores utilizando un espesor de 335 nm del material absorbedor, obteniendo un  $V_{oc}$ =382 mV,  $J_{sc}$ =5.324 mA/cm<sup>2</sup>, FF=32.3 % y  $\eta$ =0.66 % [57].

En el 2014, Bo Yang *et al.* realizaron soluciones de Cu-S y de Sb-S con hidracina, y las mezclaron para obtener la solución Cu-Sb-S utilizando una relación molar de 0.9:1. La solución viscosa fue depositada en vidrio por la técnica de *spin-coating* para alcanzar un espesor final cercano a 1  $\mu$ m, el material fue tratado a 350 °C por 10 min en donde se obtuvieron la fase pura del compuesto CuSbS<sub>2</sub> y la  $E_g$  estimada fue de 1.4 eV; el material fue incorporado a una celda solar con estructura vidrio/FTO/CuSb<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ZnO:Al/Au, donde obtuvieron un  $V_{oc}$  de 0.44 V,  $J_{sc}$  de 3.65 mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta$ = 0.5 % (Área= 0.45 cm<sup>2</sup>). Sin embargo, aunque los valores son aceptables, ellos implementan el uso de la hidracina la cual en el mismo artículo mencionan que es altamente tóxica [58].

En el 2015, R.E. Ornelas-Acosta *et al.* utilizando la técnica de depósito por baño químico y la técnica de evaporación térmica lograron depositar películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub>, para la posterior construcción de celdas solares en configuración superestrato. Primero, iniciaron con la preparación de las películas delgadas del material de interés en el cual consistió en depositar Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> por el método de depósito por baño químico por 1 h a 40 °C. Sin embargo, ellos consideraron necesario realizar tres depósitos para obtener un

espesor de 600 nm y después evaporaron 50 nm de Cu por evaporación térmica, posteriormente le dieron tratamiento térmico a 350 y 375 °C por 1 h en vacío, dichas películas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD) en el cual se comprueba la obtención del material ternario pero, encontraron una fase de impureza de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Ellos estimaron la  $E_g$  la cual presentó un valor de 1.55 eV. Después, el material se incorporó a una celda solar en configuración superestrato con una estructura de: vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ /n-CdS/p-CuSbS<sub>2</sub>/C/Ag de la cual se obtuvieron los parámetros de un  $V_{oc}$  de 323 mV, una  $J_{sc}$  de 2.71 mA/cm<sup>2</sup>, un FF de 0.48, sin embargo no reportan una eficiencia [59].

En el 2016, Shahara Banu *et al.* prepararon películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> utilizando tintas híbridas, el depósito para dichas películas lo realizaron a partir de *spin-coating* sobre sustratos de molibdeno (Mo) para posteriormente recibir una sulfurización. Mediante XRD comprobaron la presencia del mismo con una fase secundaria de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , el material fue probado en una celda solar en configuración sustrato: vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>/CdS/ZnO/Al en donde obtuvieron  $V_{oc}$  de 0.47 V,  $J_{sc}$  de 15.64 mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta$  de 3.22 % [60].

En el 2016, Lei Wan *et al.* depositaron celdas solares sobre molibdeno (Mo) por la técnica de evaporación de los elementos de Sb, Cu y S utilizando diferentes temperaturas de sustrato en el primer paso depositaron el Sb se realiza a 230 °C para posteriormente de manera simultánea depositan el Cu y posteriormente el S, en este paso el sustrato se mantiene a una temperatura de 390 °C, habiendo depositado las capas anteriores, se realizó un tratamiento

térmico a 370 °C por 30 min en una atmósfera de S, dichas películas fueron caracterizadas mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), en los difractogramas se presenta la fase de  $\text{CuSbS}_2$  sin embargo, se presenta dos fases secundarias, una de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , dicho material se incorporó a una celda solar en configuración sustrato de este tipo: vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag esta estructura presentó un voltaje de 526 mV y una eficiencia de 1.9 % [61].

## 2.4 Análisis crítico de la literatura

La literatura analizada nos dice que se ha preparado el  $\text{CuSbS}_2$  por técnicas como son hidrotermal y solvotermal obteniendo nanoestructuras y con  $E_g$  de 1.38 eV. Las películas del material absorbedor que han obtenido hasta ahora incluyen técnicas como evaporación térmica, electrodeposición seguido de una sulfurización, magnetron *sputtering* utilizando *targets* de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , spray pirolisis, co-evaporación y depósito por baño químico partiendo de CuS y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Cabe destacar que en la técnica de evaporación térmica es una técnica que parte de sus precursores metálicos; en otros casos como la técnica de *sputtering* parte de *targets*, por tal razón son técnicas costosas, además de que se necesita un equipo especializado para poder llevar a cabo la síntesis de películas delgadas. La técnica de depósito por baño químico es utilizada para realizar celdas solares, sin embargo, S. Messina *et al.* lo realiza mediante bicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y CuS en dos diferentes baños químicos obteniendo valores pobres de  $J_{sc}$ . Benítez Garza en su tesis de licenciatura realizó un prototipo de

celda solar en configuración superestrato obteniendo el  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de baño químico en un solo depósito, obteniendo valores prometedores tanto de  $V_{oc}$  y de  $J_{sc}$ . Sin embargo, otros autores mencionan la configuración substrato en donde reportan eficiencias de conversión considerables, es por ello que se propuso en este trabajo realizar el desarrollo de celdas solares utilizando el  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora por la técnica de depósito por baño químico en un solo paso, ya que la técnica antes mencionada es de bajo costo y depositar la capa absorbadora en un solo paso ayuda a que la energía utilizada sea menor en comparación con otro tipo de técnicas que utilizan reactivos altamente puros, altas presiones, altas temperaturas, equipos muy especializados.

### 2.5 Aportación científica

Empleando la técnica depósito por baño químico, se obtiene celdas solares utilizando el  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora.

### 2.6 Hipótesis

Se obtienen celdas solares de película delgada utilizando el  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora por la técnica de depósito por baño químico con valores superiores de  $V_{oc}$  de 382 mV y  $J_{sc}$  de 5.32  $\text{mA/cm}^2$ .

### 2.7 Objetivo general

Desarrollar celdas solares de película delgada en configuración sustrato y sustrato incorporando como capa absorbente el  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de depósito por baño químico.

### 2.8 Objetivos específicos

- Preparar películas delgadas de  $\text{CdS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de depósito por baño químico sobre sustratos de vidrio.
- Dar tratamiento térmico a las películas obtenidas.
- Caracterizar las películas obtenidas mediante Difracción de rayos X (XRD).
- Medir el espesor de las películas delgadas utilizando un perfilómetro.
- Caracterizar las películas mediante la microscopia de fuerza atómica (AFM), para poder observar la morfología que presentan las películas.
- Caracterizar las propiedades ópticas de T y R utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis para posteriormente evaluar la  $E_g$  de dichas películas.
- Caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales mediante su fotorrespuesta para después calcular su conductividad.
- Desarrollar celdas solares en configuración sustrato y sustrato usando las películas antes mencionadas bajo las condiciones de depósito adecuadas para cada capa.



- Caracterizar las celdas solares utilizando un simulador solar para realizar la medición de la curva J-V para obtener valores de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de corriente en corto circuito ( $J_{sc}$ ), factor de forma (FF) y la eficiencia ( $\eta$ ).

### 2.9 Metas

- Utilización del  $CuSbS_2$  como capa absorbadora en celdas solares en configuración sustrato y superestrato depositado por la técnica de depósito por baño químico.
- Obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de Materiales.
- Publicar al menos un artículo en revista indexada.
- Presentar el trabajo en un congreso internacional.

## **CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

En este capítulo se enfoca en presentar la metodología empleada para la síntesis de las películas delgadas de CdS,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{CuSbS}_2$  por CBD, además de los detalles experimentales para la formación de las celdas solares. También se presentan los fundamentos de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas tanto para películas delgadas y para las celdas solares.

## CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.1 Sustratos

El depósito de las películas delgadas de CdS (utilizando  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{CuSbS}_2$ , se realizó sobre sustratos de vidrio marca Corning, cuyas dimensiones son 2.5 cm x 7.5 cm x 0.1 cm. Estos sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza, el cual consistió en lavarlos con un detergente alcalino para después enjuagarlos con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Posteriormente los sustratos fueron secados con aire para después colocarlos en los baños químicos correspondientes.

Los sustratos que se utilizaron para el depósito de las celdas en configuración superestrato fue de vidrio recubierto con una capa de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  también llamado FTO cuyas dimensiones con 2.5 cm x 7.5 cm x 2.3 mm ( $13\Omega/\text{sq}$  marca Aldrich Chemistry). Estos fueron lavados en un baño de ultrasonido con  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (acetona) por 10 min, después con  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (etanol) por 10 min y finalmente con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada por 10 min. Después, los sustratos se lavaron con detergente alcalino, se enjuagaron con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y por último se secaron para utilizarlos en el depósito de las celdas solares.

Los sustratos que se usaron para el depósito de las celdas en configuración substrato fue de vidrio recubierto de Molibdeno (Mo) por la técnica de Sputtering DC magnetrón (CT 100 Alliance Concepts).

## CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.2 Preparación de películas delgadas de CdS utilizando $\text{CdCl}_2$

#### 3.2.1 Reactivos químicos

Los reactivos químicos empleados para el depósito de las películas delgadas de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$  fueron:  $\text{CdCl}_2$  (Cloruro de cadmio, 99.6%, Baker),  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (Trietanolamina, 99%, Baker),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Hidróxido de amonio, 99%, CTR)  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (Tiourea, 99%, Baker).

#### 3.2.2 Depósito químico de las películas delgadas de CdS

El depósito de películas delgadas de CdS fue de acuerdo a lo reportado por G. González, *et al* [62]. La composición química para llevar a cabo el depósito consistió en agregar en un vaso de precipitado de 100 mL: 10 mL de  $\text{CdCl}_2$  0.1 M, 10 mL de  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$  1 M, 5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  14 M, 10 mL de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  1 M y la cantidad necesaria de  $\text{H}_2\text{O}$  para completar el volumen.

Después se introdujeron los sustratos en el vaso de precipitados y se llevaron a un baño de recirculación (VWR International, modelo 11505) para controlar la temperatura a 70 °C. La duración del depósito fue de 20 min.

### 3.3 Preparación de películas delgadas de CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

#### 3.3.1 Reactivos químicos

Los reactivos químicos empleados para el depósito de las películas delgadas de CdS fueron:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (Nitrato de cadmio tetrahidratado, 99.6%, Baker),

## CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Citrato de sodio dihidratado, 99%, Baker),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Hidróxido de amonio, 99%, CTR)  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (Tiourea, 99% Baker).

### 3.3.2 Depósito químico de las películas delgadas de CdS

El depósito de películas delgadas de CdS fue de acuerdo a lo reportado por Nair, *et al* [63]. La composición química para llevar a cabo el depósito consistió en agregar en un vaso de precipitado de 100 mL: 25 mL de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  0.1 M, 15 mL de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  1 M, 2 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  14 M, 5 mL de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  1 M y la cantidad necesaria de  $\text{H}_2\text{O}$  para completar el volumen.

Después se introdujeron los sustratos en el vaso de precipitados y se llevaron a un baño de recirculación (VWR International, modelo 11505) para controlar la temperatura a 60 °C. La duración del depósito fue por 3 h.

## 3.4 Preparación de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

### 3.4.1 Reactivos químicos

Los reactivos químicos empleados para el depósito de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fueron:  $\text{SbCl}_3$  (Tricloruro de antimonio, 99%, Baker),  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (Acetona, 99%, CTR),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Tiosulfato de sodio pentahidratado, 99%, Baker).

## CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.4.2 Depósito químico de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

El depósito de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fue de acuerdo a lo reportado por Nair, *et al* [64], La composición química para llevar a cabo el depósito consistió en agregar en un vaso de precipitado de 100 mL: 650 mg de  $\text{SbCl}_3$  disueltos en 2.5 mL de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 25 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1 M y la cantidad necesaria de  $\text{H}_2\text{O}$  para completar el volumen. Después se introdujeron los sustratos en el vaso de precipitados y se llevaron a un baño de recirculación para controlar la temperatura a 10 °C. La duración del depósito se llevó a cabo por 15, 30, 60 y 180 min.

### 3.5 Preparación de películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$

#### 3.5.1 Reactivos químicos

Los reactivos químicos empleados para el depósito de las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  fueron:  $\text{SbCl}_3$  (Tricloruro de antimonio, 99%, Baker),  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (Acetona, 99%, Baker),  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_8$  (Tartrato de sodio dihidratado, 99.9%, Baker),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Tiosulfato de sodio pentahidratado, 99%, Baker),  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$  (N-N'-Dimetiltiourea, 99%, Baker),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Cloruro de cobre dihidratado, 99%, Fisher).

#### 3.5.2 Depósito químico de las películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$

Se utilizó la composición química E, la cual se llevó a cabo al agregar en un vaso de precipitado de 100 mL: 0.70 g de  $\text{SbCl}_3$  y disolverlo con 8 mL de

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

$C_3H_6O$ , 1 mL de  $C_4H_8Na_2O_8$  1M, 20 mL de  $Na_2S_2O_3$  1 M, 5 mL de  $C_3H_8N_2S$  0.5 M, 7 mL de  $CuCl_2$  0.5 M y la cantidad necesaria de  $H_2O$  para completar el volumen de 100 mL. Después se introdujeron los sustratos en el vaso de precipitados y se llevaron a un horno de convección (VWR International, modelo 1324) para controlar la temperatura a 35 °C. La duración del depósito se llevó a cabo por 16 h. Concluido el tiempo de depósito se sacaron las películas del baño y se lavaron las películas con  $H_2O$  para quitar el exceso de precipitado, luego se dejaron secar. Posteriormente, se removió uno de los lados depositados utilizando HCl diluido, conservando el otro lado para caracterizar sus propiedades.

Posteriormente se realizó una segunda composición (C), se realizó colocando 1.10 g de  $SbCl_3$  en un vaso de precipitados y disolviendo en 16 mL de acetona, para después colocar todos los reactivos restantes con cantidades al doble, la reacción se llevó a cabo por 1.5 h en agitación a una temperatura de 60 °C.

*NOTA: Se realizaron diferentes composiciones, sin embargo, la adherencia de las películas no era buena a simple vista por lo que se trabajó solamente con 2 composiciones.*

#### **3.6 Tratamiento térmico de las películas delgadas**

Las películas delgadas estas fueron sometidas a un tratamiento térmico con distintas condiciones y tiempos de tratamiento.

Las películas delgadas de CdS utilizando  $CdCl_2$  fueron sometidas a un tratamiento térmico de 300 °C en una mufla (Barnstead Thermolyne, 1400 Furnace) durante 1 h.

## CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las películas delgadas de CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  fueron tratadas térmicamente a 300 y 400 °C en una mufla (Barnstead Thermolyne, 1400 Furnace) durante 1 h.

Las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 350 °C en un horno tubular (Thermo Scientific) durante 30 min en atmósfera de  $\text{N}_2$  y en un horno de vacío (MTI, modelo VBF-1200x a una presión aproximadamente de 50 mTorr) durante el mismo tiempo.

Las películas semiconductoras de  $\text{CuSbS}_2$  fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 380 °C en un horno de vacío (MTI, modelo VBF-1200x a una presión aproximadamente de 50 mTorr) durante 30 min en vacío.

### **3.7 Depósito de las capas semiconductoras utilizadas en las celdas solares**

#### **3.7.1 Configuración superestrato**

Para la formación de la celda solar en configuración superestrato se utilizó CdS como capa ventana,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  como capa intrínseca y  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora. Primeramente, se depositó CdS sobre el FTO con las condiciones ya mencionadas y el tratamiento térmico correspondiente, después, sobre la capa de CdS se depositó el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con el correspondiente tratamiento térmico y finalmente el  $\text{CuSbS}_2$  para posteriormente someterlo al tratamiento térmico. Para cerrar el circuito de una celda son necesarios contactos en ella, para que los electrones generados en el dispositivo sean captados por medio



## CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

del circuito. En el presente trabajo se pintaron sobre la capa de  $\text{CuSbS}_2$  los contactos de grafito y sobre estos contactos de plata.

### 3.7.2 Configuración sustrato

Para la formación de la celda solar en configuración sustrato se utilizó el vidrio recubierto con Mo para posteriormente sobre él depositar la capa absorbadora de  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de baño químico, después el CdS como capa ventana por la misma técnica, sobre ella se depositó el ZnO y el ITO por la técnica de Sputtering DC magnetrón (CT 100 Alliance Concepts).

### 3.8 Celdas solares en configuración sustrato utilizando el $\text{CuSbS}_2$ como absorbadora utilizando un método secuencial de evaporación térmica de las capas metálicas y un posterior tratamiento térmico reactivo

Como trabajo adicional se obtuvo el  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de evaporación térmica de los precursores metálicos para posteriormente someter las capas metálicas a un tratamiento térmico reactivo en azufre.

En esta técnica primero se depositan las capas metálicas de Cu y Sb, en la cual se variaron espesores de dichas capas siguiendo la estequiometría del material. Posterior al depósito de las capas metálicas estas se sometieron al tratamiento térmico en una caja de grafito con 10 mg de azufre en polvo y se llevó a cabo a 450 °C por 30 min con una rampa de calentamiento de 20° C/min en una atmósfera inerte de Ar a 1 bar de presión. Los experimentos a realizar son los presentes en la tabla I.

## CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Tabla I Estequiometria y espesores calculados de Cu y Sb para la formación del  $\text{CuSbS}_2$ . Tabla II Espesores de las películas delgadas de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$

Relación estequiométrica Cu	Relación estequiométrica Sb	Espesores del Sb (nm)	Espesores del Cu (nm)
1	1	538	208
0.98	1	538	203
0.95	1	538	197
0.90	1	538	187
0.85	1	538	176
0.80	1	538	166

### 3.9 Caracterización de las películas delgadas

#### 3.9.1 Espesor

El perfilómetro es un equipo que produce un registro continuo de la pendiente longitudinal de una superficie entre dos puntos dados, obtiene el desnivel de la superficie base con respecto a la otra superficie [65]. Para realizar esta medición se creó un escalón en la película rayando con un sustrato de vidrio una parte de la película depositada. La punta del perfilómetro hace un barrido desde el sustrato hasta la película pasando por el escalón. Los resultados obtenidos de esta medición, son la diferencia entre el sustrato y la película. El espesor de las películas se midió usando un perfilómetro alpha-step KLA-Tencor Modelo D-100 (Figura 17).

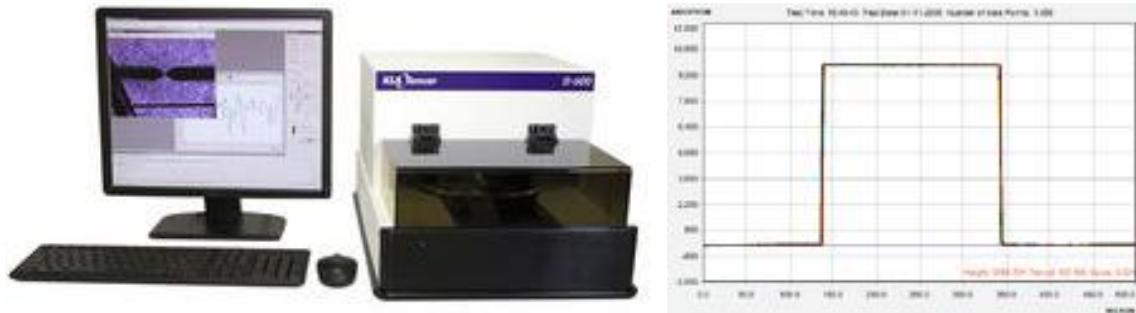


Figura 17 Perfilómetro alpha-step [65].

### 3.9.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva y de gran importancia en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, semiconductores, cerámicos, polímeros, minerales, películas delgadas, etc. Dicha técnica puede ser utilizada para identificar las fases presentes en la muestra, desde materia prima de partida hasta un producto final. Esta técnica ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales. La calidad del patrón de difracción suele ser limitado por la naturaleza y la energía de la radiación disponible, por la resolución del instrumento y por las condiciones físicas y químicas de la muestra. Dado que muchos materiales sólo pueden ser preparados en una forma policristalina, la técnica de difracción de rayos X se convierte en la única opción realista para una determinación de la estructura cristalina de estos materiales.

Cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado de dicho fenómeno [66].

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 18), y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión.

Los requisitos para la difracción de rayos X son, que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

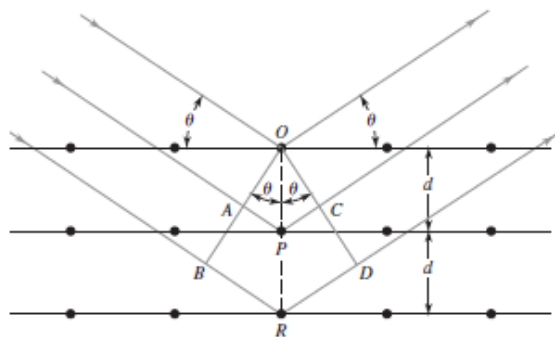


Figura 18 Difracción de rayos X por medio de un cristal.

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Bragg expresó las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos de un cristal, en forma matemática conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

Donde  $n$  es un número entero (denominado orden de reflexión),  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. Las distancias interplanares de las líneas de difracción obtenidas a partir de los valores de  $\theta$ , sirven para identificar al compuesto cristalino.

Las medidas de XRD se realizaron en un Difractómetro de Rayos X, Rigaku D-Max 2000, con radiación Cu-K $\alpha$  para obtener los patrones de difracción en modos estándar y ángulo de incidencia rasante. La técnica de difracción de rayos X con incidencia rasante también llamada GIXRD por sus siglas en inglés (*Grazing Incidence X Ray Diffraction*) en esta la incidencia de rayos X se hace a un ángulo fijo pequeño, para total reflexión. Ello disminuye la profundidad de penetración de los rayos X, lo que permite el estudio de películas delgadas.

Se utilizó un ángulo de incidencia de 1°, la intensidad fue medida en el intervalo  $2\theta$  entre 10° y 70°.

### **3.9.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)**

El Microscopio de Fuerza Atómica se utiliza para caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas, relativamente planas. Obtiene información morfológica en 2D y 3D, a partir de imágenes topográficas de las mismas, así como parámetros superficiales tales como rugosidad, tamaño y límites de grano en películas delgadas, entre otras. También se emplea en la determinación de propiedades mecánicas de los materiales, tales como fuerzas de atracción, repulsión, viscosidad, elasticidad y dureza.

En este instrumento, un elemento en voladizo, flexible y sensible a la fuerza, barre la superficie de la muestra de acuerdo con un patrón (Figura 20). La fuerza que actúa entre el voladizo y la superficie de la muestra causa diminutas desviaciones, que se detectan mediante un sistema óptico.

Durante un barrido se mantiene constante la fuerza sobre la punta en el movimiento hacia arriba y hacia abajo de la misma, que proporciona la información topográfica (Figura 19). La punta se selecciona de acuerdo al tipo de muestra y a las propiedades que se desean obtener; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de nitruro de silicio o de silicio.

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

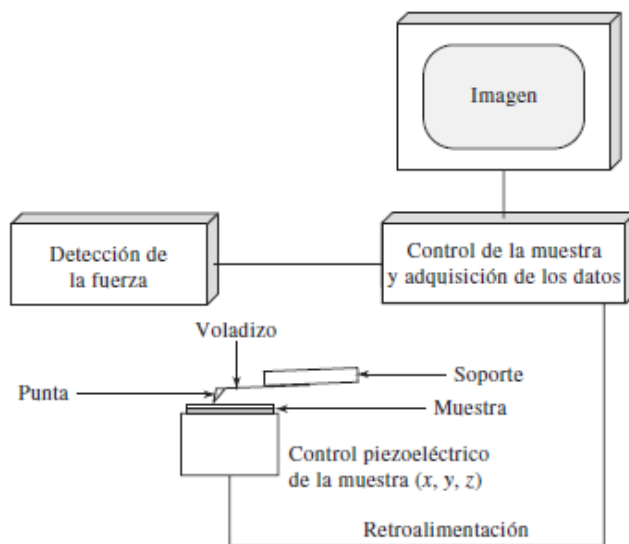


Figura 19 Diseño característico de un microscopio de fuerza atómica. (Tomado de D. R. Louder y B. A. Parkinson, *Anal. Chem.*, 1995, 67, p. 298A.).

Los métodos más usados de los microscopios de fuerza atómica son tres: modo de contacto, modo sin contacto y método de contacto intermitente. El modo de contacto es el más común. En este caso, la punta mantiene un contacto constante con la superficie de la muestra.

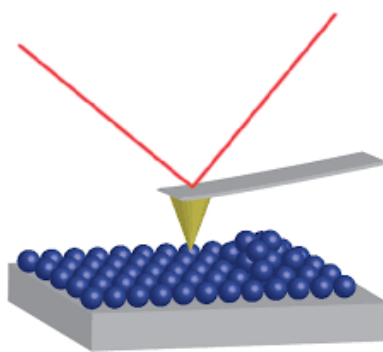


Figura 20 Descripción del principio operacional del AFM.

El equipo utilizado para las mediciones fue un microscopio de fuerza atómica (AFM) de Angstrom Advanced AA3000 en modo contacto.

### 3.9.4 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible o UV-Vis permite determinar la absorción de luz de una muestra en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. Las mediciones se hicieron en el intervalo de longitudes de onda de 1100 a 300 nm haciendo incidir el haz de luz por el lado de la película y obtener espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R).

Hay algunos problemas potenciales que se deben tener en cuenta al interpretar a los espectros. Un espectro de transmitancia no mide absorción, lo que se mide como la absorción es una medida de transmisión que es matemáticamente manipulado para convertirlo a absorción. La absorción se mide generalmente como absorbancia, que está definida como:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (6)$$

Donde I es la intensidad de la luz transmitida e  $I_0$  es la luz incidente.

La transmisión T es:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

El espectrofotómetro mide la transmisión, en caso contrario se mide la absorción y se convierte utilizando las ecuaciones anteriores. Esta conversión funciona solo para muestras en las que no hay reflexión. Sin embargo, para las películas no es invariable una reflexión, que a menudo es bastante grande, además las películas no son completamente transparentes y la reflexión está involucrada. Por lo tanto, para medir la verdadera adsorción de una película,



### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

una medición de la reflexión también se lleva a cabo, y se hace una corrección, esta corrección será aproximada y dependerá de la naturaleza de la película y es más comúnmente usado la siguiente expresión:

$$T_{corr} = \frac{T}{1-R} \quad (8)$$

Donde  $T_{corr}$  es la transmitancia corregida,  $T$  es la transmitancia y  $R$  es la reflectancia.

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de un semiconductor se deriva de la absorción o transmisión del espectro acorde a la ley de Lambert-Beer, este coeficiente de absorción es utilizado para realizar el cálculo de la energía de banda prohibida. La fracción de luz absorbida está relacionada con el espesor de la película. La intensidad del haz de luz, después de pasar a través del material viene dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (9)$$

Aquí  $I_0$  es la intensidad del rayo incidente,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material y  $t$  es el espesor de la película. De esta ecuación podemos despejar para  $\alpha$  obteniéndose:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (10)$$

Pero  $\frac{I}{I_0}$  es la fracción de luz transmitida por el material de modo que si

multiplicamos por 100% obtenemos la transmitancia total:

$$T = \frac{I}{I_0} 100 \quad (11)$$

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Y el coeficiente de absorción queda expresado en función de la transmitancia, son tomar en cuenta a la reflectancia:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{100}{\%T} \right) \quad (12)$$

El coeficiente de absorción de igual manera se puede expresar en función de la transmitancia corregida, es decir, tomando en cuenta a la reflexión:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (13)$$

Como se conoce el espesor, la transmitancia y la reflectancia de las películas se puede hacer una aproximación del coeficiente de absorción del material para cada longitud de onda.

Aproximaremos el cálculo a una transición directa. Para el caso de semiconductores con absorción de fotones por transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción, el coeficiente de absorción está relacionado con la energía del fotón por la siguiente expresión:

$$(\alpha h\nu^n) = C (h\nu - E_g) \quad (14)$$

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu = c/\lambda$  que es la frecuencia del fotón,  $C$  es una constante,  $E_g$  es la energía de la banda prohibida y  $n$  es 2 para una transmisión directa y  $\frac{1}{2}$  para una transición indirecta.

De modo que podemos ahora graficar  $\alpha^n$  vs  $E$ , siendo  $E = (h\nu - E_g)$ . Si extrapolamos para encontrar el punto en que  $\alpha^n \cong 0$ , entonces  $h\nu = E_g$ .

Así la gráfica nos proporciona el valor de ancho de banda prohibido en la intercepción de la parte lineal de la curva con el eje x [38].

La caracterización óptica de las películas se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu UV-1800.

#### 3.9.5 Caracterización eléctrica

La conductividad de los materiales semiconductores depende del número de electrones de la banda de conducción y también del número de huecos en la banda de valencia. La energía térmica asociada con las vibraciones de red puede excitar a los electrones y generar huecos y/o electrones libres.

Como consecuencia de transiciones electrónicas inducidas por fotones en las cuales se absorbe luz, se pueden generar transportadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina fotoconductividad.

La determinación experimental de las propiedades eléctricas en las películas delgadas que se investigaron se asume que satisface la ley de Ohm entre el semiconductor y los contactos eléctricos de Ag colocados sobre la muestra, esta ley está descrita como:

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{bd} \quad (15)$$

Dónde:

V (V) es el voltaje aplicado, I (A) es la corriente que circula a través del material, R ( $\Omega$ ) es la resistencia del material, b (cm.) es la longitud de los contactos eléctricos (Ag), l (cm.) es la distancia de separación entre ellos, d (cm.) es el espesor de la muestra y  $\rho$  es la resistividad del material ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ).

La conductividad eléctrica del material, en función de los parámetros medidos experimentalmente, resulta ser:

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{bd} \quad (16)$$

La fotorrespuesta se midió en un picoamperímetro/Fuente de voltaje Marca Keithley y modelo 6487 aplicando voltaje. Se utilizó la técnica de las dos puntas, la cual consiste en pintar dos contactos de plata sobre las películas de aproximadamente de 1 cm por 1 cm (Figura 21). Para la medición, las muestras se mantuvieron en la caja con los contactos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en la oscuridad. Posteriormente, se inicia la medición de corriente en la muestra para un tiempo total de 60 segundos: los primeros 20 s se midieron en la oscuridad, los siguientes 20 s bajo iluminación y los últimos 20 s nuevamente en la oscuridad para observar la caída de la fotocorriente. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara incandescente (35 W, 120 V).

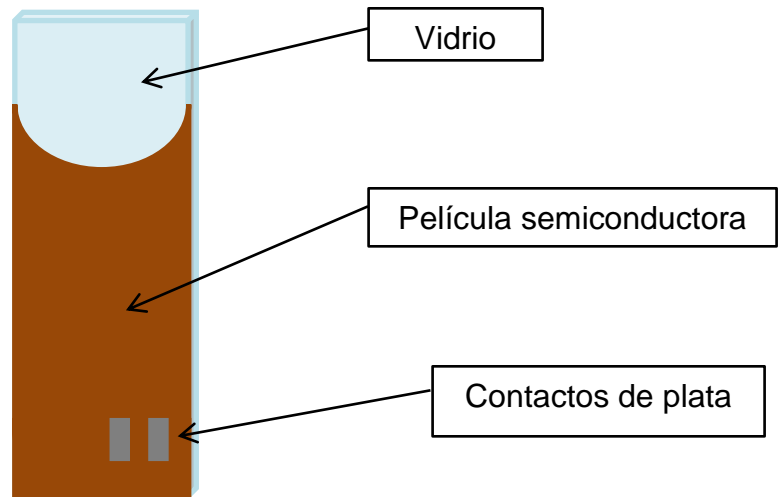


Figura 21 Esquema de la medición de fotorrespuesta sobre la superficie de las películas semiconductoras en vidrio.

### 3.10 Caracterización de las celdas solares

#### 3.10.1 Caracterización de la curva I-V

La curva de corriente contra voltaje (I-V) de una celda solar es la superposición del diodo con la corriente fotogenerada, en donde la luz tiene el efecto de desplazar la curva I-V hacia el cuarto cuadrante en el que puede extraerse potencia de la unión de los materiales. El comportamiento de una celda fotovoltaica, algunas ocasiones esta se puede encontrar en densidad de corriente ( $J$ ) debido a que esto es la corriente ( $I$ ) entre el área; está representada en la Figura 22.

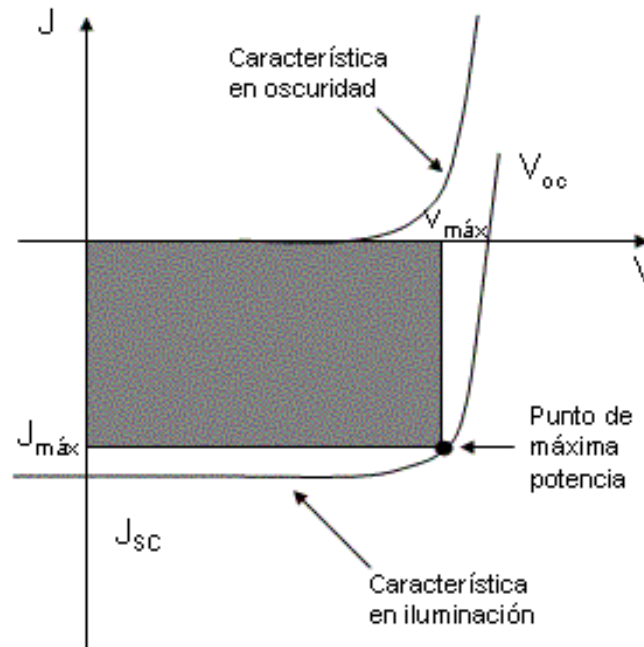


Figura 22 Curva característica para una celda solar iluminada y no iluminada.

La relación I-V de una celda solar ideal es:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (17)$$

En donde  $I_L$  = corriente generada por la luz y el término -1 puede ser despreciado.

De las curvas J-V pueden extraerse parámetros característicos que definen el funcionamiento de una celda solar, como son la corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ), voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), el factor de forma (FF) y la eficiencia de conversión ( $\eta$ ). A continuación se describe cada uno de estos parámetros:

a) Corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ): es la corriente a través de la celda solar, cuando el voltaje entre sus terminales es cero, se debe a la generación y recolección de los portadores de carga generados, y constituye la máxima

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

corriente que puede obtenerse de la celda solar. Su valor varía en función de la superficie y de la radiación luminosa a que la celda es expuesta. Depende del nivel de iluminación y de las características de los materiales empleados. Para una celda solar ideal la corriente de corto circuito y la generada por la luz son idénticas. La corriente de cortocircuito depende de una serie de factores como: el área de la celda solar (esta se define en densidad de corriente que esta expresada en mA/cm<sup>2</sup>), el número de fotones, el espectro de la luz incidente, las propiedades ópticas y la probabilidad de generación de carga.

b) Voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ): representa el máximo voltaje que puede dar una celda solar, esto ocurre a corriente cero y su valor oscila, según el tipo de construcción interior de la celda y corresponde a la cantidad de polarización directa de la celda solar debido a la polarización de la unión por la corriente generada por la luz.

c) Factor de Forma (FF): es un parámetro que se define para facilitar la descripción del punto de máxima potencia ( $V_{MP} \cdot I_{MP}$ ), con relación al  $V_{oc}$  y al  $I_{sc}$

$$FF = \frac{V_{MP} I_{MP}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (18)$$

d) Eficiencia de la celda ( $\eta$ ): es expresada en %, es el parámetro más utilizado para comparar el rendimiento entre celdas solares. Representa la relación entre la potencia que se obtiene de la celda y la potencia de la luz que incide sobre ella. Depende del espectro y la intensidad de la luz solar incidente, y de la temperatura de la celda solar. Para uso terrestre se utiliza una masa de aire (AM) de 1.5 a 25 °C. La expresión para calcularla es:

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (19)$$

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Donde  $P_{in}$  es la potencia luminosa por unidad de área (en condiciones estándar  $1000 \text{ W/m}^2$ )

Para las celdas en configuración superestrato utilizando un simulador solar Mewport modelo 67005 bajo condiciones de oscuridad e iluminación ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) utilizando un picoamperímetro/Fuente de voltaje Keithley modelo 6487 variando el voltaje aplicado desde  $-0.3$  hasta  $0.8 \text{ V}$  y pasos de  $20 \text{ mV}$ , obteniendo la corriente de cada celda solar, la cual posteriormente se cambió a  $J$  dividiendo dicha corriente entre el área del sustrato que contiene todas las capas de la misma. Después se graficó  $J$  vs  $V$  y se calculó la eficiencia de conversión.

#### **3.10.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La microscopia electrónica de barrido es un método importante en la caracterización de superficies de materiales. Para obtener una imagen por microscopia electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. El patrón de barrido de trama resultante es similar al que se usa en el tubo de rayos catódicos de un televisor en el cual el haz de electrones barre la superficie en línea recta en la dirección  $x$ , vuelve a la posición inicial y se desplaza hacia abajo en la dirección  $y$  un incremento estándar.

El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. En el caso del barrido analógico o en los sistemas digitales, se recibe



### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

una señal por encima de la superficie, y se almacena en una computadora donde en última instancia se convierte en una imagen; en la Figura 23 se muestra el esquema del microscopio electrónico de barrido. En los instrumentos para microscopia electrónica de barrido los electrones retrodispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen. Para fines de análisis químico, muchos de los instrumentos también están equipados con detectores de rayos X que facilitan las determinaciones cualitativas y cuantitativas mediante fluorescencia de rayos X. Los analizadores de microsonda de electrones son instrumentos hechos específicamente para análisis de rayos X.

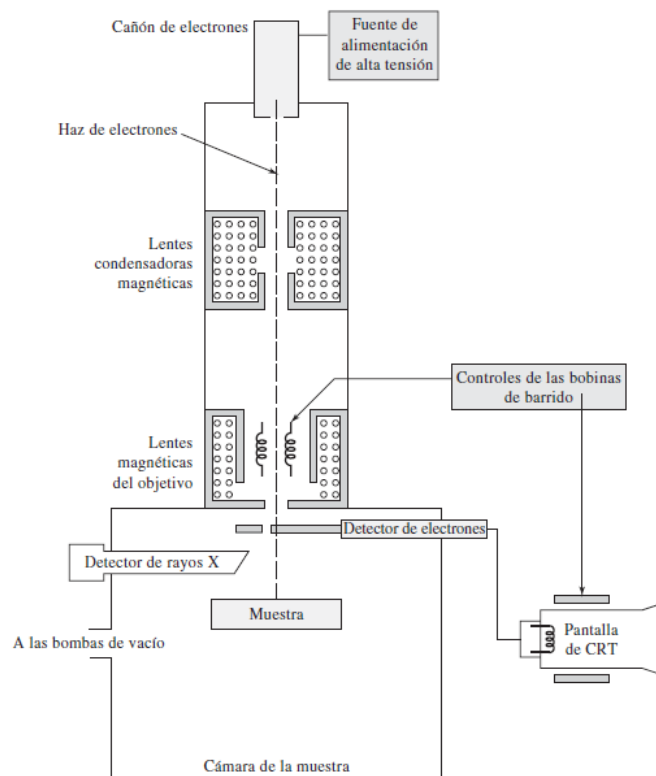


Figura 23 Esquema de un microscopio electrónico de barrido equipado con sistemas de detección de electrones y de rayos X [66].

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este proyecto se tiene como objetivo utilizar la microscopia electrónica de barrido para lograr identificar las diferentes capas de la celda como se muestra en la Figura 24 [67].

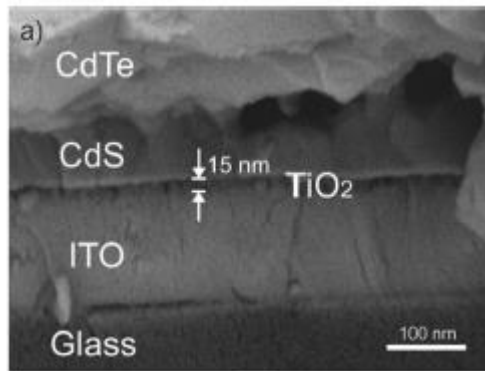


Figura 24 Vista frontal de una celda solar con estructura: Vidrio/ITO/TiO<sub>2</sub>/CdS/CdTe analizada por SEM.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo FEI NovaTM NanoSEM 230 utilizando una altura de trabajo de 5 mm y un voltaje de 5kV.

#### 3.10.3 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con el material. Cuando la excitación primaria de los rayos X incide en una muestra estos pueden ser absorbidos por los átomos o dispersados a través del material. El proceso en el cual un fotón de rayos X es absorbido por un átomo por transferencia de toda su energía a un

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

electrón interno, a este efecto se le conoce como efecto fotoeléctrico. Durante este proceso, si el fotón de rayos X primarios tiene suficiente energía, los electrones serán eyectados desde las capas más internas creando vacancias. Esas vacancias presentan una condición inestable para el átomo. Cuando el átomo retorna a una condición más estable, electrones de la capa más externas son transferidos a la capa más interna y en ese proceso se produce un fotón de rayos X característico cuya energía es la diferencia entre las dos energías de ligadura de las correspondientes capas. Los rayos X así producidos en este proceso se llaman fluorescencia de rayos X (XRF). El análisis de rayos X por fluorescencia se llama al proceso de detección y análisis de rayos X emitidos. Usualmente las capas internas K y L son las detectadas en el análisis de XRF. En la Figura 25 se muestra un espectro de una muestra irradiada por rayos X y se observan picos con diferentes intensidades [70].

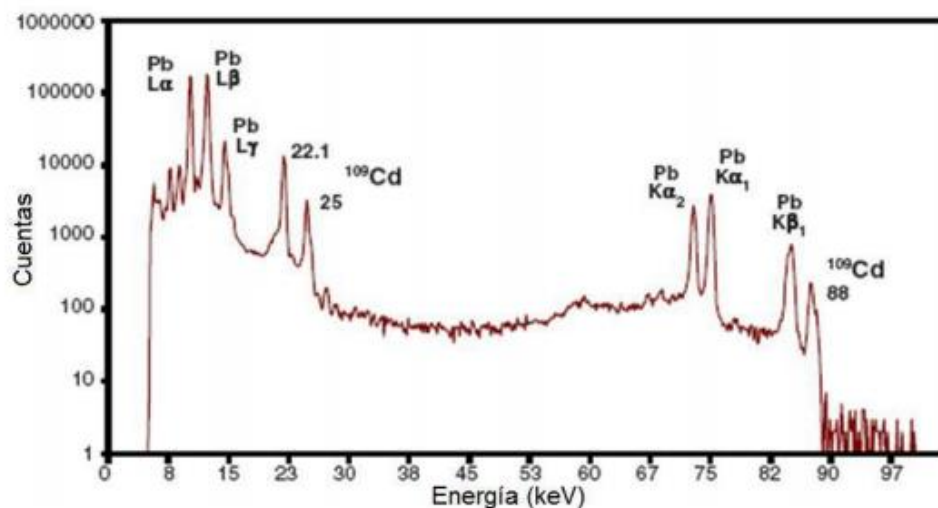


Figura 25 Espectro de fluorescencia de rayos X utilizando un detector Amptek Xr. 100 CR y un analizador multicanal Amptek MCA8000A [70].

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las líneas características de rayos X son marcadas con las letras L, M o N para denotar las capas desde donde han sido originadas. A su vez estas se designan con las letras  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  para denotar la capa de más alta energía en la emisión involucrada. Entonces una línea  $K\alpha$  es producida desde una transición electrónica de la capa L a la capa K,  $K\beta$  es la producida por una transición de la capa M a la capa K, etc.

El método de XRF es ampliamente usado para la determinar la composición elemental de los materiales. Se trata de una herramienta eficaz para las determinaciones cuantitativas rápidas de todos los elementos, excepto los más ligeros. Además, se usa para la identificación cualitativa de elementos cuyos números atómicos son mayores que el del oxígeno. Una ventaja particular de dicho método es que no se tiene que destruir la muestra, en comparación con otras técnicas analíticas es por ello que este método es rápido y no destructivo para la muestra, es el método elegido para el campo de las aplicaciones y la producción industrial en el control de materiales. En este proyecto se utilizó la Espectrometría de Fluorescencia de rayos X (XRF) para ver la relación Cu-Sb-S de cada uno de los elementos en las películas delgadas que sirvió para poder observar la composición de los baños químicos de  $\text{CuSbS}_2$  y para medir el espesor de las mismas, el equipo utilizado fue un XRF Fischerscope XDV.

### 3.10.4 Eficiencia cuántica (EQE)

La eficiencia cuántica también llamada QE por sus siglas en inglés *quantum efficiency* es la relación entre el número de portadores recogidos por celda solar con el número de fotones de una energía incidente dada sobre una celda solar. La eficiencia cuántica puede administrarse ya sea una función de longitud de onda. Si todos los fotones de una determinada longitud de onda se absorben y se recogen, los portadores minoritarios resultantes, a continuación, es la eficiencia cuántica a esa longitud de onda en particular. La eficiencia cuántica de fotones con energía por debajo de la banda prohibida es cero. Una curva de rendimiento cuántico para una celda solar ideal se muestra a continuación en la Figura 26.

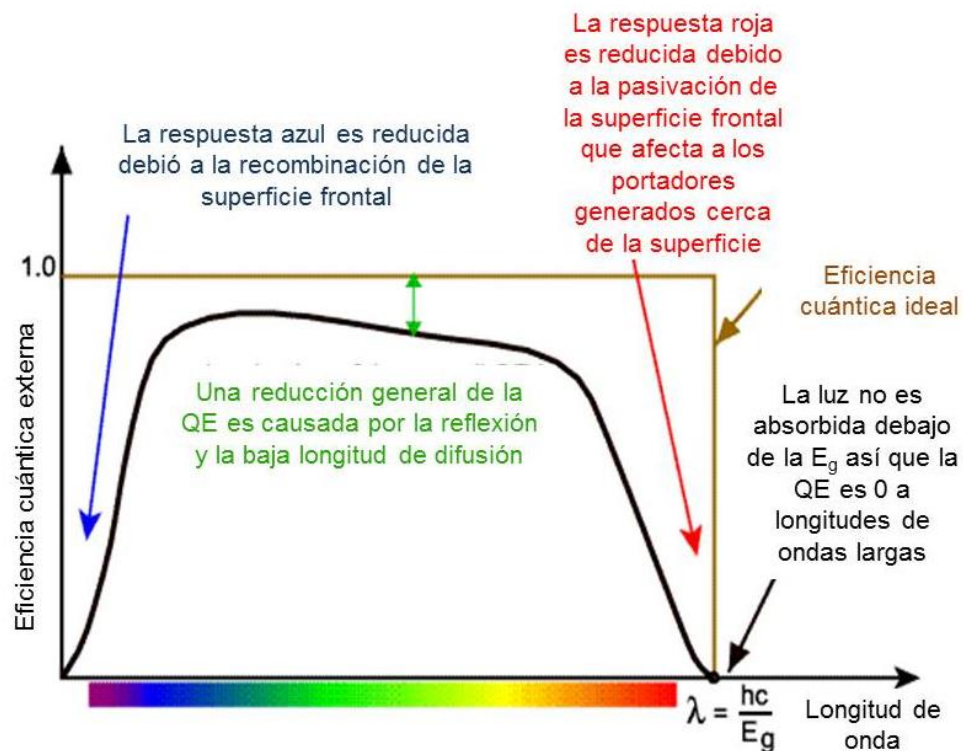


Figura 26 Curva de rendimiento cuántico para una celda solar ideal [20].

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Mientras que la eficiencia cuántica idealmente tiene la forma cuadrada como se muestra arriba, para la mayoría de las celdas solares se reduce debido a los efectos de recombinación. Los mismos mecanismos que afectan a la probabilidad de colección también afectan a la eficiencia cuántica. Por ejemplo la pasivación de la superficie frontal afecta a los portadores generados cerca de la superficie, y puesto que la luz azul se absorbe muy cerca de la superficie, la alta recombinación superficial frontal afectará a la parte "azul" de la eficiencia cuántica. Del mismo modo, la luz verde se absorbe en la mayor parte de una celda solar y una longitud de baja difusión afectará la probabilidad de colección en la mayor parte de celdas solares y reducir la eficiencia cuántica en la parte verde del espectro. Esta eficiencia puede ser vista como la probabilidad de colección debido al perfil de generación de una sola longitud de onda, integrada a lo largo del espesor del dispositivo y se normaliza al número de fotones incidente.

La eficiencia cuántica externa (EQE) de una celda solar incluye el efecto de las pérdidas ópticas tales como la transmisión y la reflexión. Sin embargo, a menudo es útil examinar la eficiencia cuántica de la luz que queda después de ser reflejada y transmitida. La interna (IQE) se refiere a la eficiencia con la cual los fotones que no se reflejan o transmiten fuera de la celda pueden generar portadores de colección. Mediante la medición de la reflexión y transmisión de un dispositivo, la curva de eficiencia cuántica externa puede ser corregida para obtener la curva de la interna [20].

## CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la medición de la eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares se utilizó un sistema Bentham PVE300.

### **3.11 Manejo de Residuos**

Al término del tiempo de depósito, las soluciones de CdS,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{CuSbS}_2$  fueron filtradas para obtener el precipitado, el cual se depositó en el contenedor B del almacén de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas el cual corresponde a Sólidos Inorgánicos. Las soluciones filtradas fueron cuantificadas y depositadas en el contenedor E que corresponde a Cancerígenos Inorgánicos.

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Este capítulo contiene los resultados de las películas delgadas de CdS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y CuSbS<sub>2</sub> por el método de baño químico, también se presentan los resultados de las celdas solares utilizando los materiales mencionados anteriormente en configuración superestrato y en configuración sustrato.



Debido a que las celdas solares se realizan a través de multicapas crecidas en un mismo sustrato, primero se trabajó con cada material por separado (crecidas sobre vidrio) con el fin de encontrar la mejor condición para cada capa correspondiente en la celda y conocer las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de los materiales. A continuación, se presenta la caracterización que se realizó a cada material por separado. Para después realizar el desarrollo de las celdas solares en configuración superestrato y sustrato.

### 4.1 Películas delgadas de CdS

Las películas de CdS se utilizan como capa ventana en la celda solar, sin embargo, existen muchas composiciones para preparar esta capa por la técnica de depósito por baño químico, utilizando diferentes precursores. Para las celdas solares en configuración superestrato se utilizaron dos diferentes tipos de CdS el primero partiendo de la sal metálica de  $\text{CdCl}_2$  y la segunda de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

#### 4.1.1 Películas delgadas de CdS utilizando $\text{CdCl}_2$

Los resultados de la capa de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$  se muestran a continuación.

En la Figura 27 se muestra el difractograma de rayos X para las películas de CdS realizadas con  $\text{CdCl}_2$ , sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 300 y 400 °C por 1 hora en aire. Se puede observar la fase hawleyita que corresponde a un sistema cúbico (JCPDS 10-0454), ubicado en  $2\theta$  (°): 26.506, 43.960 y 52.132, que corresponden con los planos (111), (220) y (311),

respectivamente, también se aprecia que conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico el material se torna más cristalino y esto se observa en la intensidad y definición de las señales, además, se observa la disminución del ancho del pico principal.

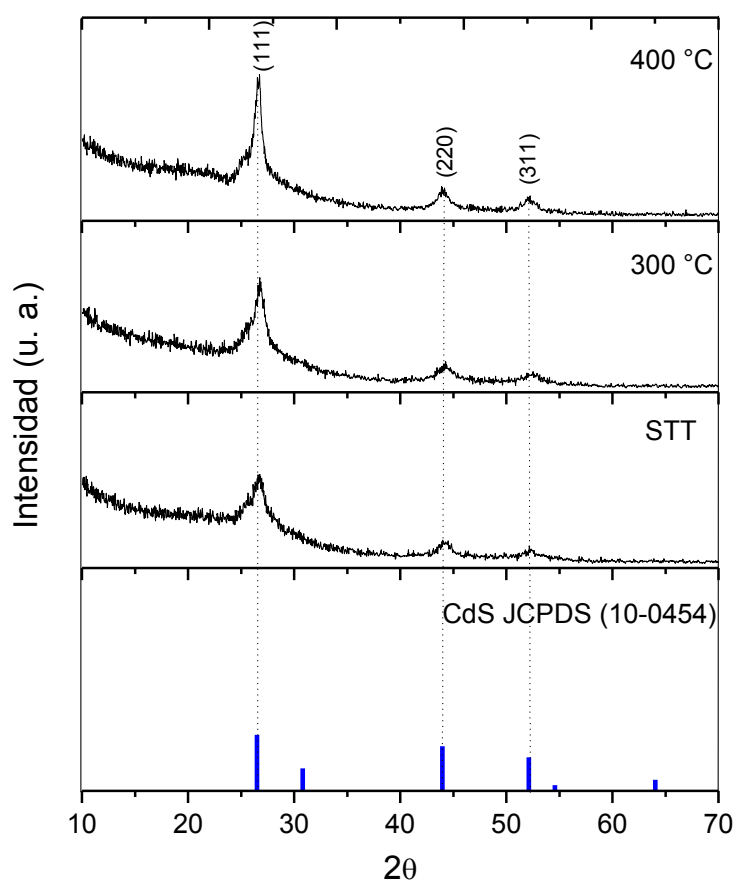


Figura 27 Difractograma de rayos X del CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$ .

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 28 se observan los espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) de las películas de CdS con CdCl<sub>2</sub> depositadas sobre vidrio y tratadas térmicamente a 300 y 400 °C por 1 h. En el espectro de transmitancia se observa que presenta un máximo alrededor de 88% y una baja reflectancia aproximadamente de 37 %, en la región de 1100 hasta 600 nm, esto dentro del dispositivo es algo positivo debido a que tiene pérdidas mínimas de reflexión y absorción, además esta clase de materiales tiene la característica de poseer una alta transmitancia, debido a que de esa manera la radiación solar pase a través de esta capa sin problemas y no absorba en esa capa de la celda solar.

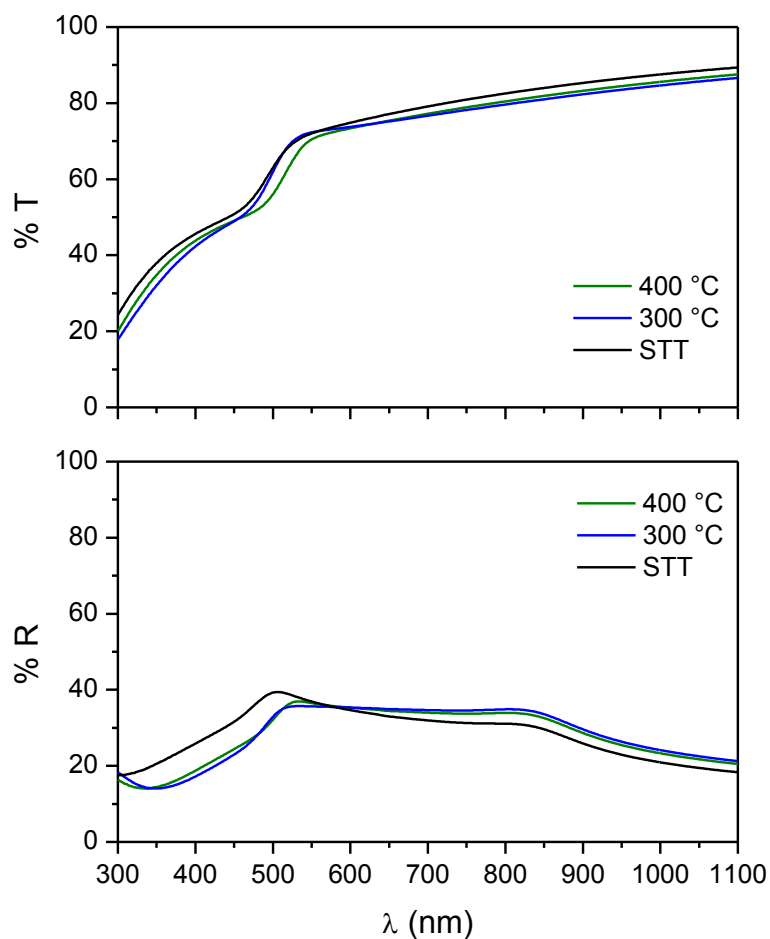


Figura 28 Espectros de Transmitancia y Reflectancia de las películas de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$ .

A partir de los datos de %T y %R se puede estimar el valor de la energía de banda prohibida partiendo de la ecuación 13 y se graficó  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $(h\nu)$ . Para calcular el valor de la energía de banda prohibida se tomó como punto de intersección de la línea recta con la parte lineal de la gráfica, extrapolando hacia el eje de las x, dando en la intersección el valor de  $E_g$ .

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espesores se utilizaron para realizar este cálculo se presentan en la tabla II, obtenidos mediante el perfilómetro.

Tabla II Espesores de las películas delgadas de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$

Tratamiento Térmico	Espesor
Sin tratamiento térmico (STT)	102 nm
300 °C	87 nm
400 °C	84 nm

Los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) que presentó el material son de 2.35, 2.26 y 2.15 eV para las películas sin tratamiento térmico y para las películas tratadas térmicamente a 300 y 400 °C, respectivamente (Figura 29); dicho valores son cercanos al valor de  $E_g$  reportado en la referencia [62] (2.5eV) para este material semiconductor.

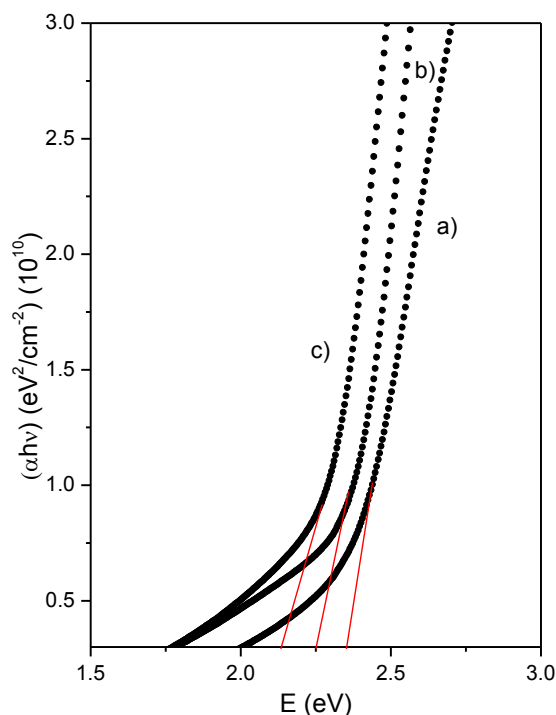


Figura 29 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las películas de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$  a) Sin tratamiento térmico con una  $E_g$  de 2.35 eV, b) 300 °C con una  $E_g$  de 2.26 eV y c) 400 °C con una  $E_g$  de 2.15 eV.

La caracterización eléctrica de las películas delgadas de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$  se determinó utilizando la técnica de las dos puntas en donde se obtuvo la gráfica de fotorrespuesta (Figura 30), aplicando un voltaje de 10 V durante 20 s en oscuridad, 20 s en iluminación y 20 s en oscuridad. Se utilizó la ecuación (16) para calcular la conductividad que presenta el material semiconductor la cual fue de  $7.9 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  a 400 °C. y  $4.7 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  a 300 °C. Como se puede observar para las películas sin tratamiento térmico, se ve que después de retirar la iluminación a las películas el efecto persiste y va

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

disminuyendo graduablemente esto debido a que las películas de CdS presentan defecto, estos defectos liberan a los portadores de carga incluso después de se le aplica iluminación para liberar atrapados. El mecanismo de los portadores fotogenerados puede dar lugar a un proceso continuo de deterioro incluso después de que la luz se apague [72]. Debido a que la conductividad del material es mayor a 300 °C se decidió utilizar esa temperatura de tratamiento térmico para el CdS en las celdas solares.

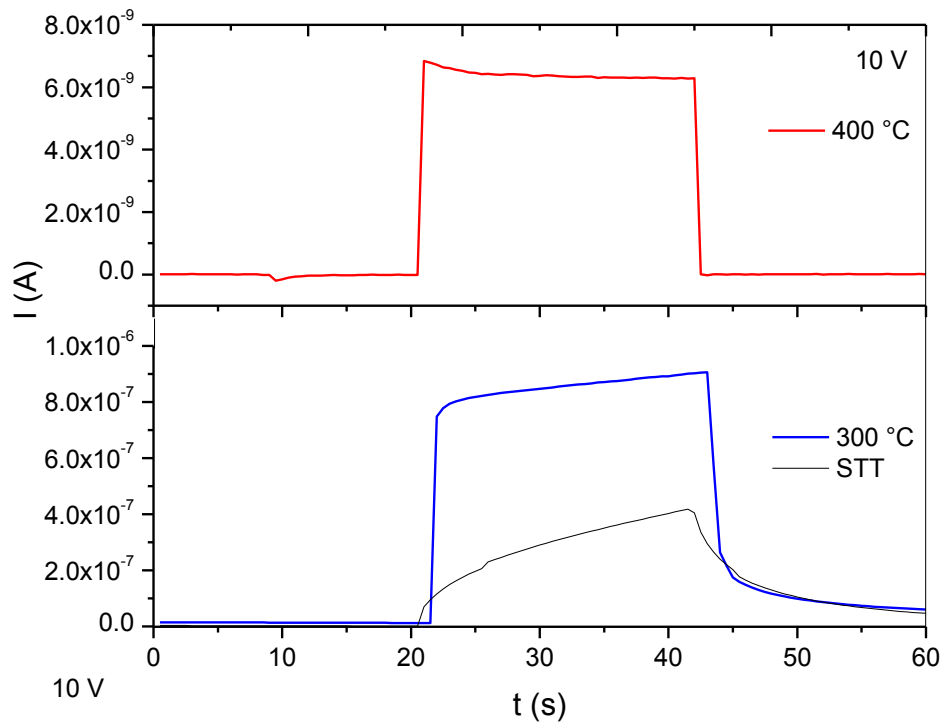
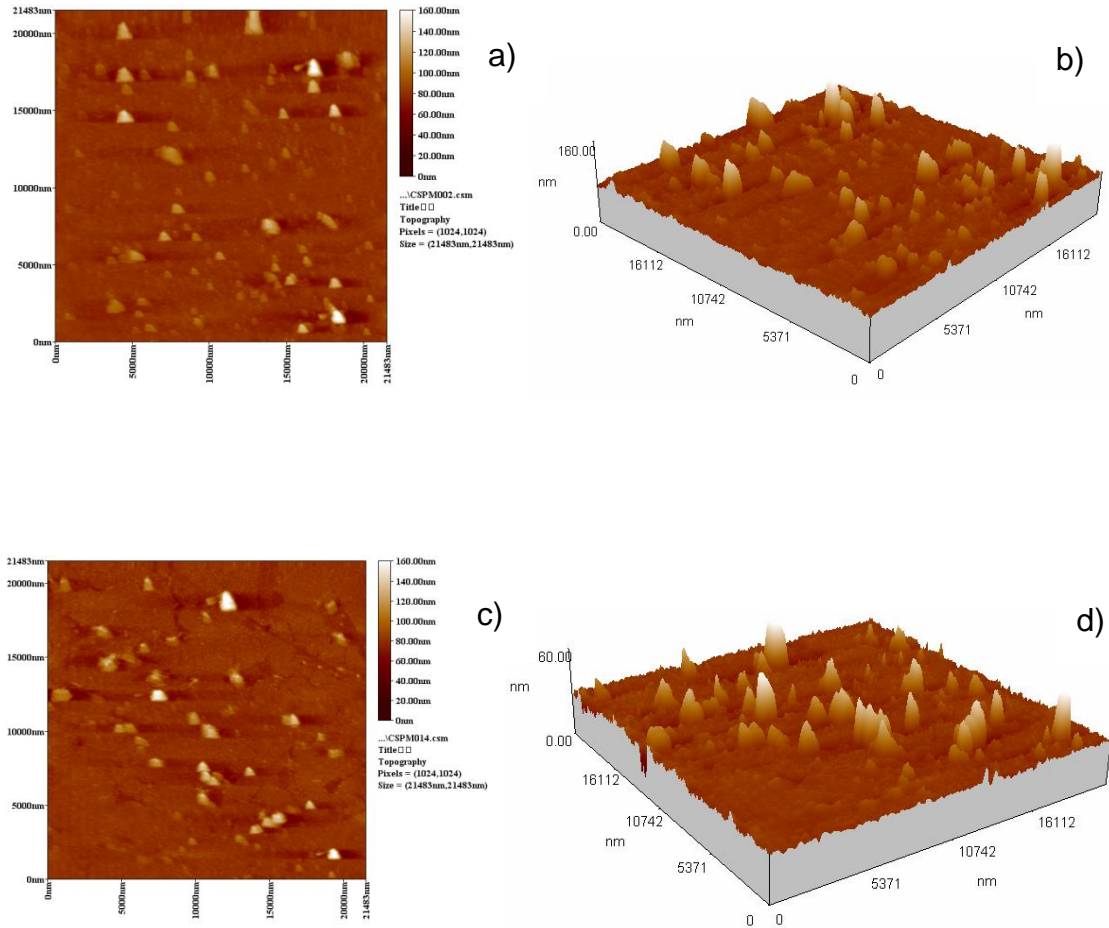


Figura 30 Gráficas de fotorrespuesta de las películas de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$ .

En la Figura 31 se muestran las imágenes de AFM de las películas delgadas de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$ , de manera mayoritaria se aprecia una homogeneidad en la morfología de las mismas, también se puede apreciar la

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

formación de algunos aglomerados tanto para las películas sin tratamiento térmico como para las tratadas térmicamente, debido a la naturaleza de la técnica química utilizada, esto se aprecia en imágenes en 2D y 3D.





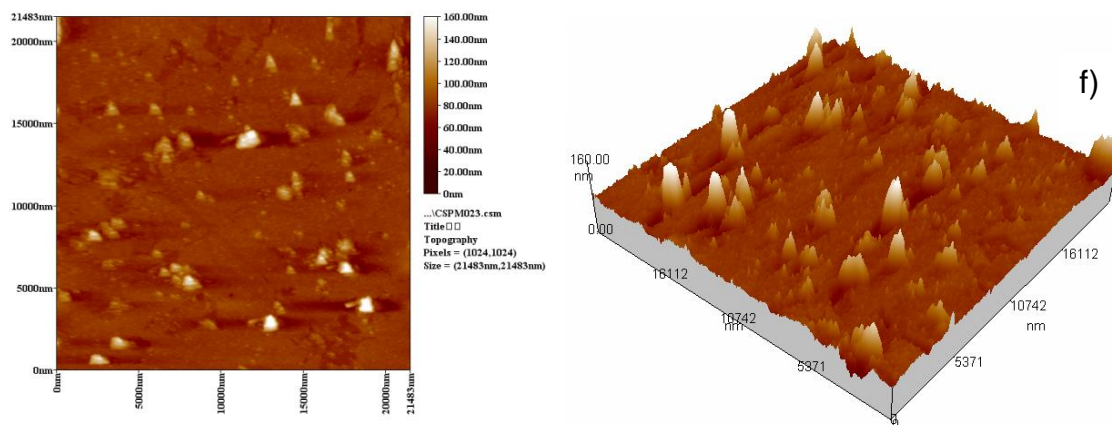


Figura 31 Imágenes de AFM de las película de CdS utilizando  $\text{CdCl}_2$  a) sin tratamiento térmico en 2D, b) 3D, c) tratadas térmicamente a 300 °C en 2D, d) 3D, e) tratadas térmicamente a 400 °C en 2D y f) 3D.

#### 4.1.2 Películas delgadas de CdS utilizando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

La capa de CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  se trató térmicamente en aire a 300 y 400 °C. En la Figura 32 se presenta el difractograma de rayos X del CdS para las películas sin tratamiento térmico, a 300 °C y a 400 °C por 1 hora en aire. En donde se observan los picos característicos del CdS de la fase hexagonal (JCPDS 41-1049) ubicados en  $2\theta$  (°) = 24.807, 26.507, 28.187, 43.681 y 51.82, correspondientes con los planos (100), (002), (101), (110) y (112), respectivamente, sin embargo, se presentó una mezcla de fases, la fase hexagonal con la fase cubica [62], debido a los patrones correspondientes para cada material. Esto se debe a la dirección de crecimiento preferencial de la película a lo largo del eje perpendicular al sustrato, es decir, en el plano (002), planos paralelos a la superficie.

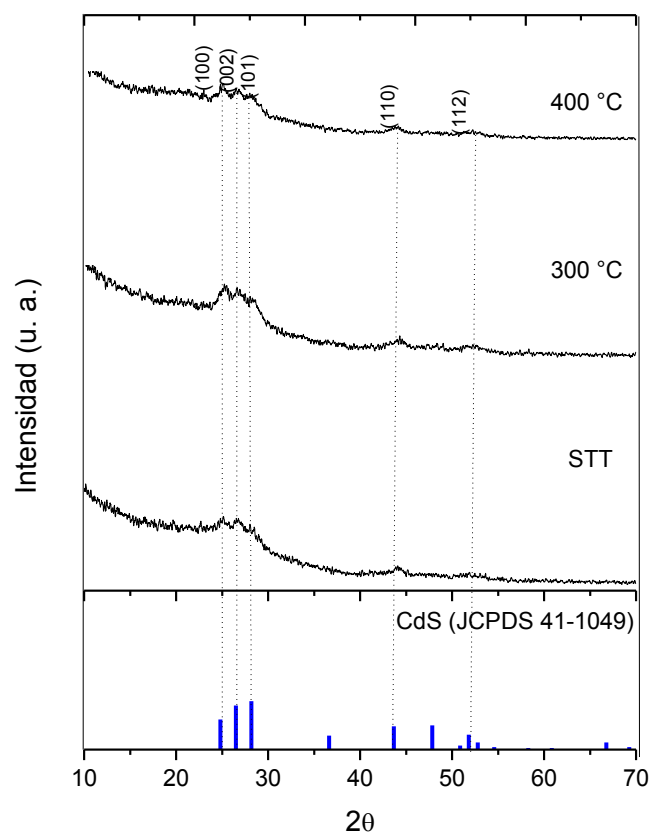


Figura 32 Difractograma de rayos X del CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 33 se observan los espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) de las películas delgadas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio y tratadas térmicamente a 300 y 400 °C.

Se observa una transmitancia máxima alrededor del 95 % y una baja reflectancia que esta alrededor del 15 %, en la región de luz visible, lo cual nos beneficia ya que tiene una pérdida mínima de reflexión y absorción; además utilizando esta composición la transmitancia es más alta que la composición pasada, eso permite que la luz solar pase y no absorba en esa capa de la celda solar.

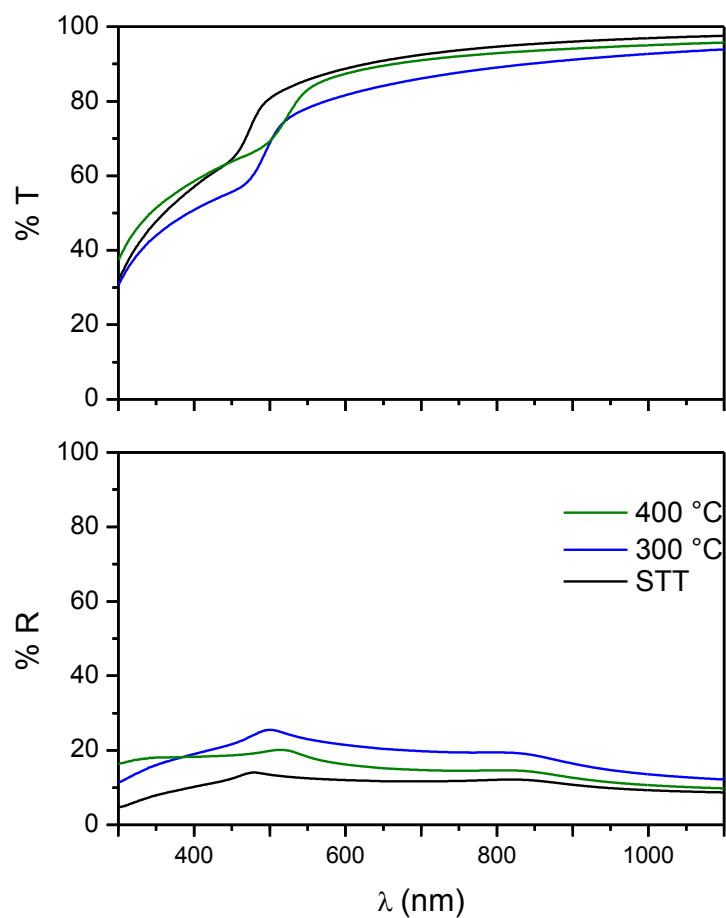


Figura 33 Espectros de Transmitancia y Reflectancia de las películas de CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

Los espesores se utilizaron para realizar este cálculo se presentan en la tabla III.

Tabla III Espesores de las películas delgadas de CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

Tratamiento Térmico	Espesor
---------------------	---------

<b>Sin tratamiento térmico (STT)</b>	<b>98 nm</b>
<b>300 °C</b>	<b>91 nm</b>
<b>400 °C</b>	<b>80 nm</b>

Los valores de energía de banda prohibida que presentó el material son de 2.4, 2.2 y 2.0 eV para las películas sin tratamiento térmico y para las películas tratadas térmicamente a 300 y 400 °C, respectivamente (Figura 34); dicho valores son cercanos al valor de  $E_g$  teórico para este material semiconductor.

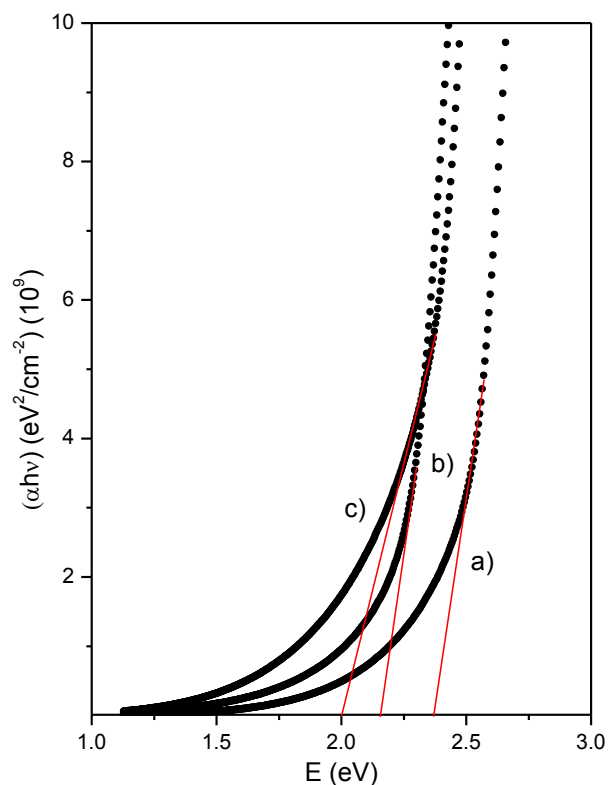


Figura 34 Energía de banda prohibida para las películas de CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , a) Sin tratamiento térmico con una  $E_g$  de 2.4, b) 300°C con una  $E_g$  de 2.2 eV y c) 400 °C con una  $E_g$  de 2 eV.

La caracterización eléctrica de las películas delgadas de CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  se determinó utilizando la técnica de las dos puntas en donde se obtuvo su gráfica de fotorrespuesta (Figura 35), aplicando un voltaje de 10 V durante 20 s en oscuridad, 20 s en iluminación y 20 s. Se calculó la conductividad que presenta el material para las películas sin tratamiento térmico, esto debido a que material ya presenta cristalinidad y fotorrespuesta antes del tratamiento térmico, el valor es de  $6.7 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

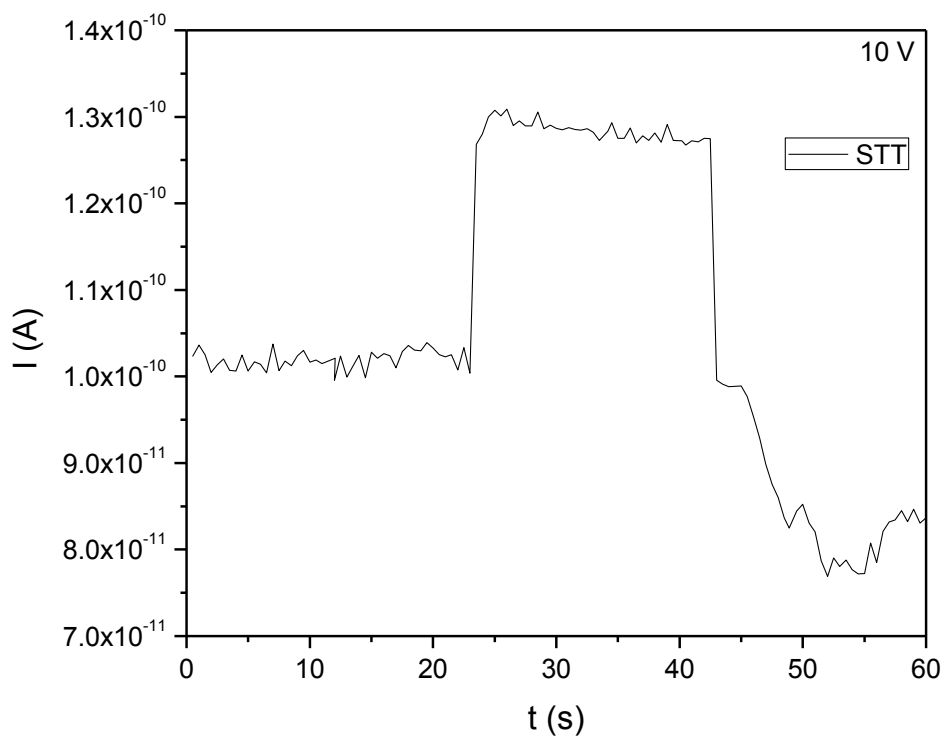


Figura 35 Gráfica de fotorrespuesta de la película de CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

En la Figura 36 se muestran las imágenes de AFM de las películas delgadas de CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  se aprecia una homogeneidad en la morfología superficial de las mismas, con forma esféricas, se puede observar que conforme se aumenta el tratamiento térmico, el tamaño de grano va aumentando, sin embargo, se puede apreciar la formación de algunos aglomerados tanto para las películas sin tratamiento térmico como para las tratadas térmicamente, esto se aprecia en imágenes en 2D y 3D.

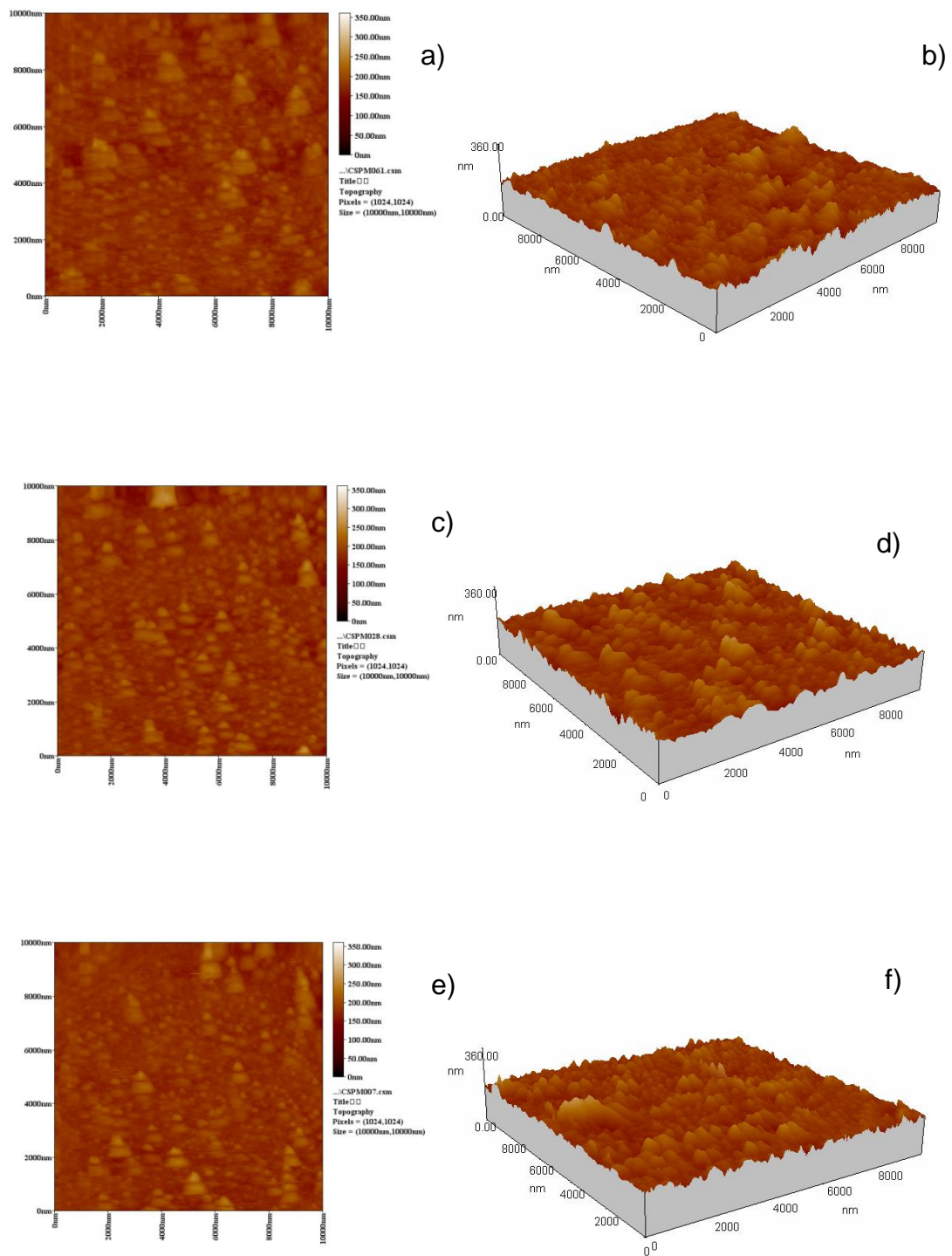


Figura 36 Imágenes de AFM de las película de CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  a) sin tratamiento térmico en 2D, b) 3D, c) tratadas térmicamente a 300 °C en 2D, d) 3D, e) tratadas térmicamente a 400 °C en 2D y f) 3D.



## 4.2 Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Se ha reportado el uso de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  como capa intermedia entre la capa ventana y la capa absorbadora [53], esto para hacer la celda más fotosensible y estable. Las películas que se obtienen son amorfas, esto debió a la naturaleza del material, es por ello el uso de un tratamiento térmico para obtener el material cristalino. Las películas fueron tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 min en atmósfera de  $\text{N}_2$  y en alto vacío. En la Figura 37 se presenta el difractograma de rayos X, con una estructura cristalina tipo ortorrómbica (JCPDS 42-1393), se puede observar los planos (200), (120), (420), (211), (140), (240), (501) y (312) en las posiciones de  $2\theta$  (°) = 15.741, 17,523, 25.640, 29.247, 32.606, 35.524, 46.762, y 54.196, respectivamente. Los difractogramas de la muestra que fue tratada térmicamente en vacío, tienen una señal más pronunciada que la muestra tratada en  $\text{N}_2$  esto debido a que la cristalinidad aumentó, es por ello que es más conveniente utilizar este tipo de tratamiento para esta capa.

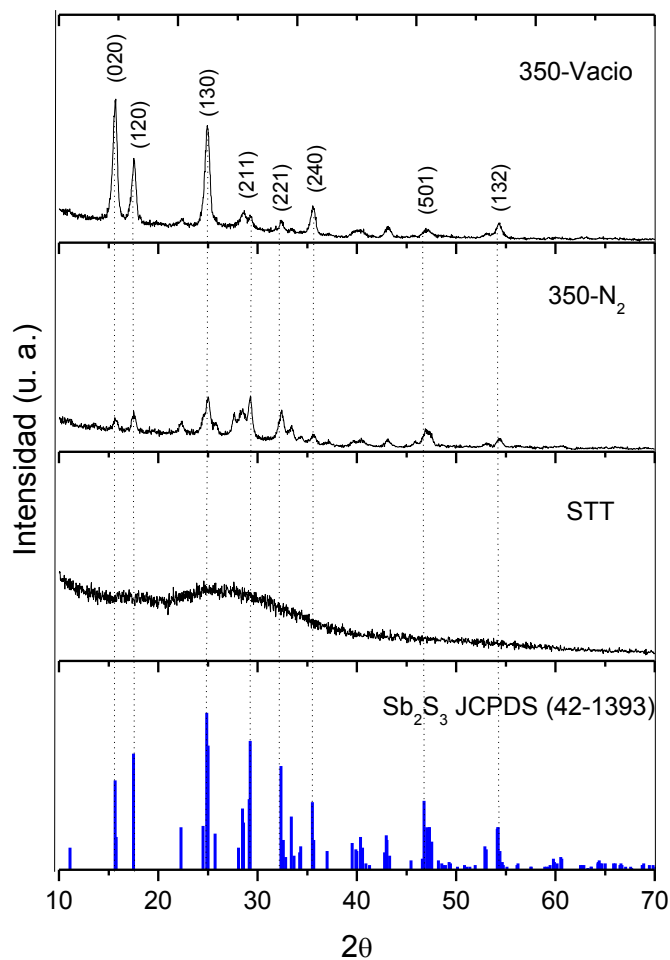


Figura 37 Difractograma de rayos X del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

En la Figura 38 se presenta el espectro de transmitancia y reflectancia para las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sin tratamiento térmico y tratado térmicamente a 350 °C por 30 min en atmósfera de  $\text{N}_2$  y en vacío. Se observa una disminución en el valor del % T conforme disminuye la longitud de onda, aproximadamente a los 550 nm para la película sin tratamiento térmico, en cambio para las películas tratadas térmicamente sucede a 650 nm, lo cual este efecto se verá en la  $E_g$  de las películas.

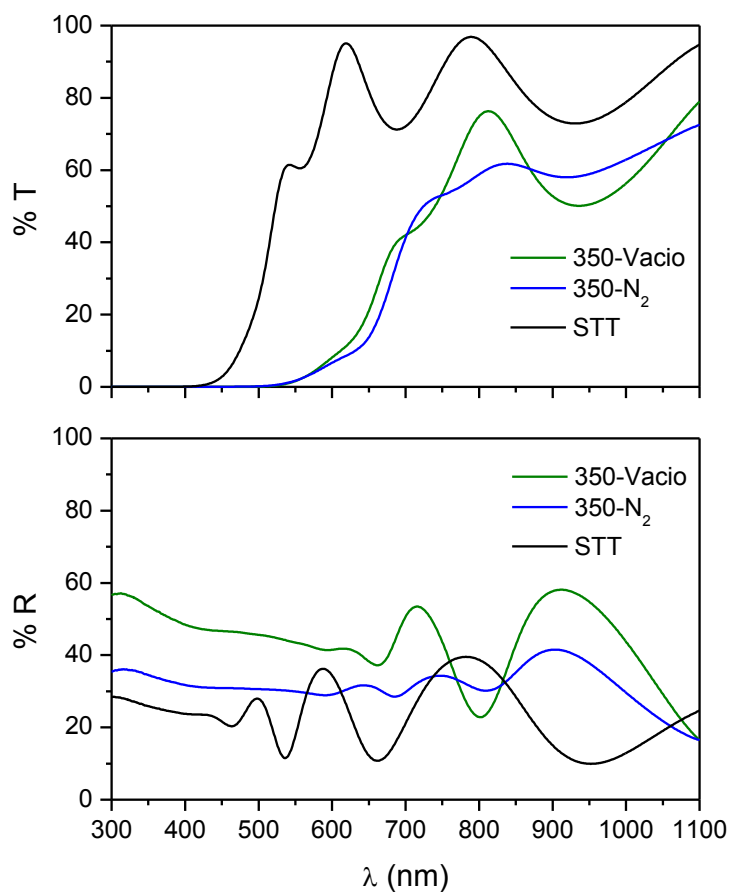


Figura 38 Espectros de Transmitancia y Reflectancia de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Se midió el espesor de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , como se muestran en la Tabla IV, para calcular la  $E_g$ , con esto y los valores obtenidos a partir del espectro de transmitancia se calcula el coeficiente de absorción para posteriormente calcular la  $E_g$ .

Tabla IV Espesores de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por 3 h.

Tratamiento Térmico	Espesor
---------------------	---------

Sin tratamiento térmico (STT)	481 nm
350 °C - N <sub>2</sub>	390 nm
350 °C – Vacío	396 nm

A partir, de lo anterior se obtuvieron valores de  $E_g$  de 2.3, 1.8 y 1.7 eV para las películas sin tratamiento térmico, para las películas tratadas en N<sub>2</sub> y en vacío, respectivamente (Figura 39), en donde se observa una disminución en el valor de  $E_g$  debido al aumento de cristalinidad en las películas.

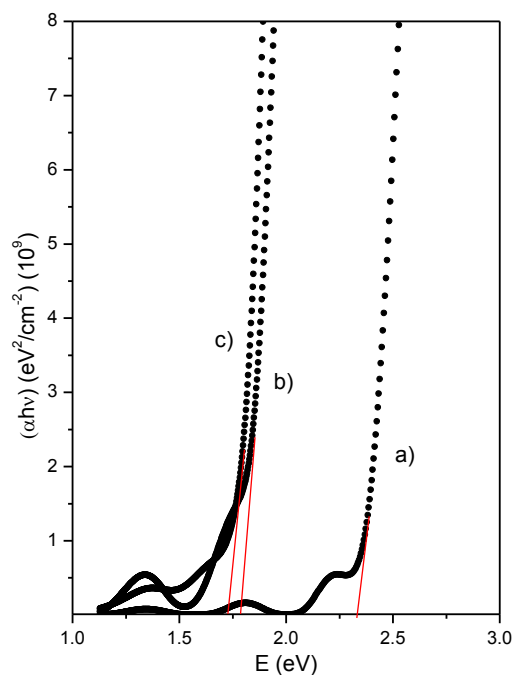


Figura 39 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, a) sin tratamiento térmico con una  $E_g$  de 2.33 eV, b) tratadas en vacío con una  $E_g$  de 1.80 eV y c) tratadas en N<sub>2</sub> con una  $E_g$  de 1.73 eV.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización eléctrica de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se determinó utilizando la técnica de las dos puntas en donde se obtuvo la gráfica de fotorrespuesta (Figura 40), aplicando un voltaje de 50 V durante 20 s en oscuridad, 20 s en iluminación y 20 s en oscuridad. Se utilizó la ecuación (16) para calcular la conductividad que presenta el material a 350 °C la cual es de  $1.5 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , para las películas tratadas en vacío y en  $\text{N}_2$ , la película que no fue tratada térmicamente no presentó fotorrespuesta.

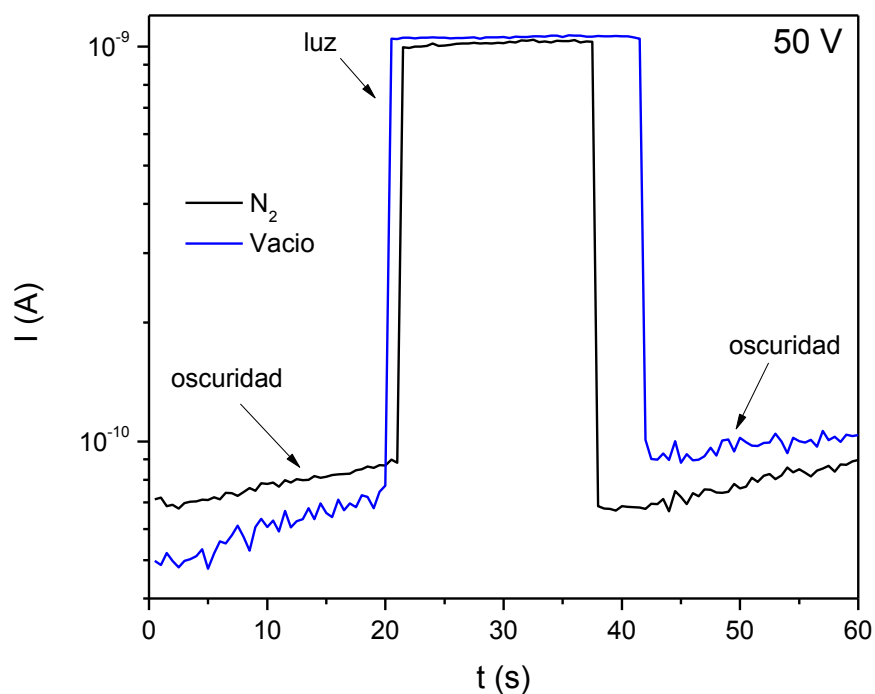


Figura 40 Gráficas de fotorrespuesta de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

### 4.3 Películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$

*NOTA: Se realizaron diferentes composiciones, sin embargo, la adherencia de las películas no era buena a simple vista por lo que se trabajó solamente con 2 composiciones.*

Las películas de  $\text{CuSbS}_2$  se caracterizaron mediante XRD como se muestra en la Figura 41, donde se observan dichos difractogramas con una estructura cristalina tipo ortorrómbica que corresponde al mineral calcostibita (JCPDS 44-1417), en ella se observan los planos (200), (400), (111), (301), (501), (222) y (212) en las posiciones de  $2\theta$  ( $^\circ$ ) = 12.201, 24.537, 28.447, 29.909, 39.050, 40.166 y 52.033, respectivamente. Con los cuales se puede comprobar la obtención del material cristalino, sin embargo, en la composición C se presentan algunas señales correspondientes a la fase estibina ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), esto debido a la alta concentración de iones Sb.

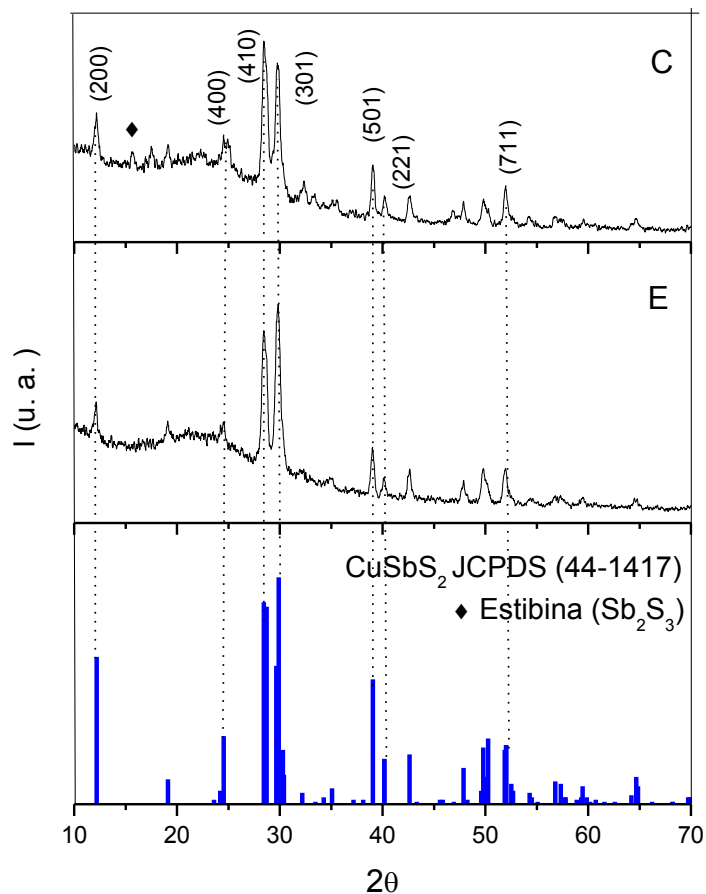


Figura 41 Difractograma de rayos X del  $\text{CuSbS}_2$  para las composiciones C y E.

En la Figura 42 se presenta el espectro de transmitancia y reflectancia para las películas de  $\text{CuSbS}_2$  tratadas térmicamente a 380 °C por 30 minutos a  $5 \times 10^{-3}$  torr. Se observa una disminución en el valor del % T conforme disminuye la longitud de onda. Se puede observar alrededor de los 750 nm, una ligera caída en el espectro de transmitancia ya que está absorbiendo las longitudes de onda en la región visible. Cuenta con una baja reflectancia alrededor del 18 %,

lo cual beneficia, ya que tiene pérdida mínimas de reflexión para poder absorber la mayor cantidad de luz solar.

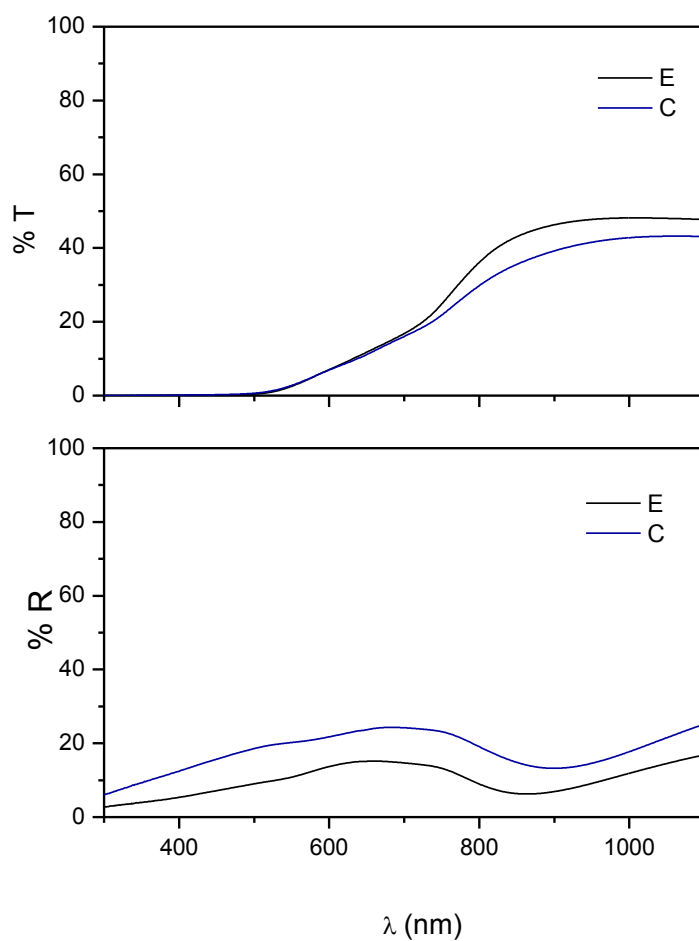


Figura 42 Espectros de Transmitancia y Reflectancia de las películas de  $\text{CuSbS}_2$ .

Con la ayuda del perfilómetro se logró medir los espesores de las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  tratadas térmicamente a  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos, dichos espesores se muestran a continuación en la Tabla V.

Tabla V Espesores de las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ .



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Experimento	Tratamiento Térmico	Espesor
E (0.70 g de $\text{SbCl}_3$ )	380 °C por 30 min	449 nm
C (1.10 g de $\text{SbCl}_3$ )	380 °C por 30 min	402 nm

Con los valores obtenidos a partir del espectro de transmitancia y los espesores, se calcula el coeficiente de absorción para posteriormente calcular su energía de banda prohibida, donde se obtuvieron valores de 1.4 y 1.5 eV para las muestras C y E, respectivamente (Figura 43), el valor es muy cercano a lo reportado en bibliografía (1.5), para la capa absorbedora es esencial tener una  $E_g$  en este rango debido a que a ese valor es donde se puede alcanzar un máximo porcentaje de eficiencia de conversión [71].

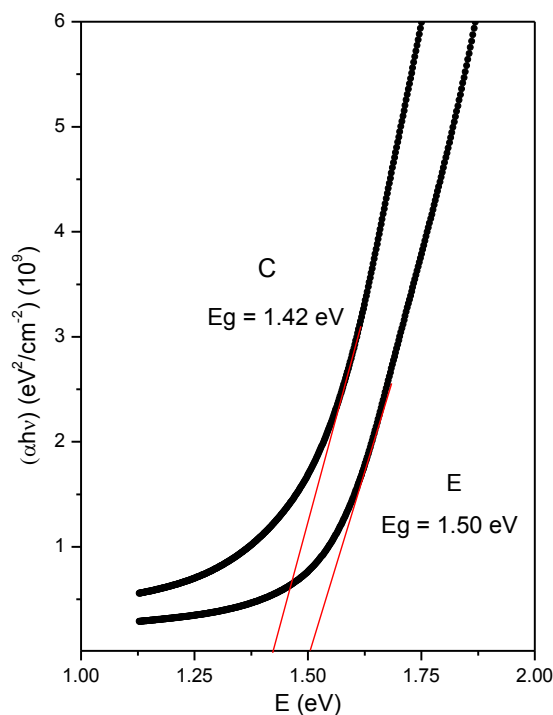


Figura 43 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las películas de  $\text{CuSbS}_2$ .

Se realizó la caracterización eléctrica de las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ , se determinó utilizando la técnica de las dos puntas en donde se obtuvo la gráfica de fotorrespuesta (Figura 44), aplicando un voltaje de 10 V. se puede observar que cuando la muestra se ilumina hay un incremento en la corriente, al volver a la oscuridad los electrones que se habían excitado vuelven a su estado basal gradualmente. Se utilizó la ecuación (16) para calcular la conductividad del material con composición E es de  $0.698$  y la composición C es de  $1.04 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , esta diferencia de estas conductividades es debido a que la composición C presenta una fase de impureza del material  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , el cual

presenta bajas conductividades. Al igual que las películas de CdS, se observa un comportamiento similar, en donde se observa un deterioro gradual cuando se le retira la iluminación, esto debido al mecanismo de los portadores fotogenerados.

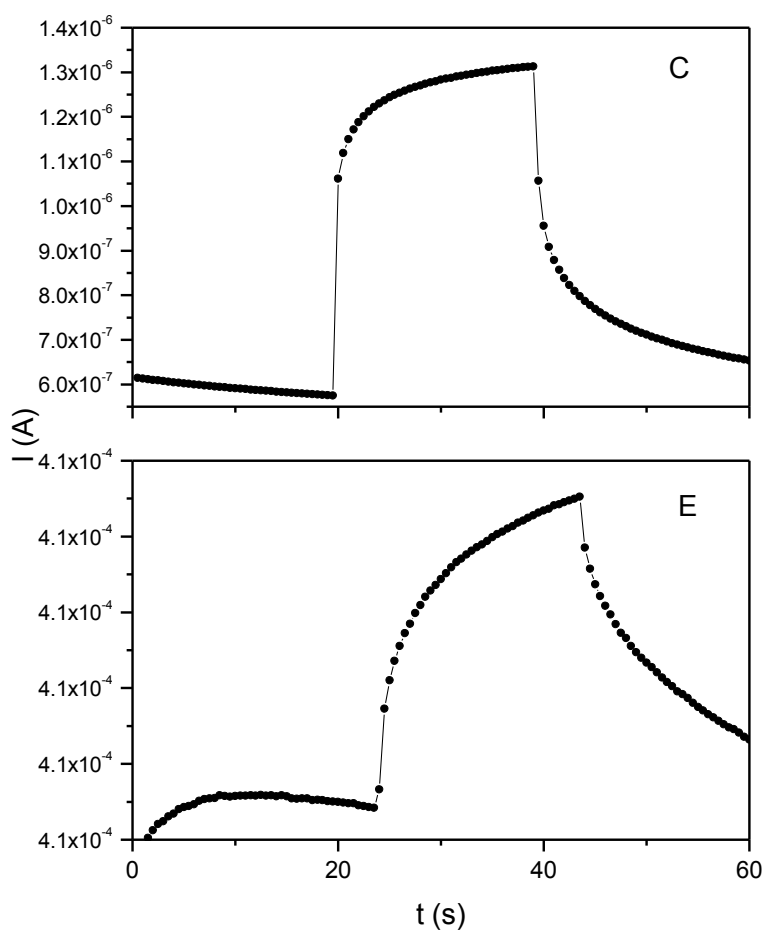


Figura 44 Gráfica de fotorrespuesta de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  (C y E).

En la Figura 45 se muestran las imágenes de AFM de las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  donde se aprecia que la composición C en donde se

tienen alguno aglomerados y tamaños de grano pequeños, en cambio la composición E tienen tamaños de grano un poco más pequeños que las anteriores, estos con forma esféricas, se puede apreciar la formación de pocos aglomerados, esto se aprecia en tanto en imágenes en 2D como en 3D.

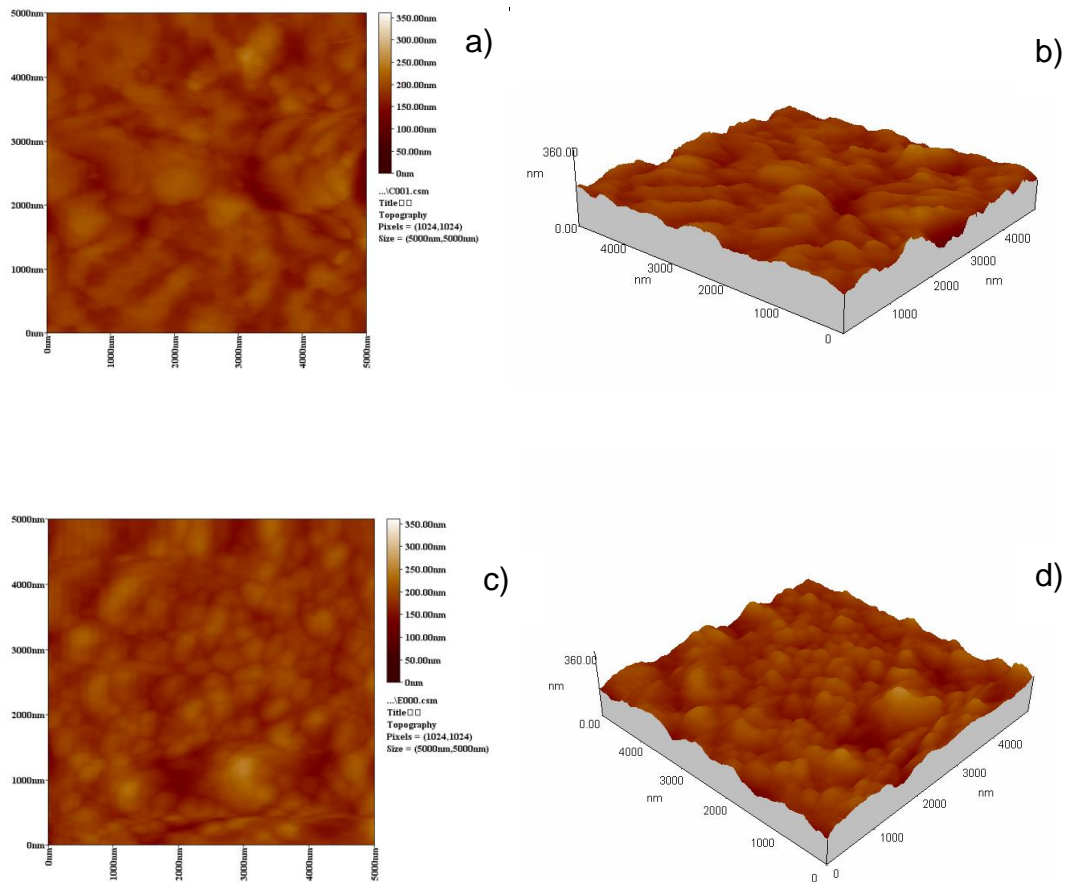


Figura 45 Imágenes de AFM de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  a) Composición C en 2D, b) Composición C en 3D, c) Composición E en 2D y d) Composición E en 3D.

#### 4.4 Celdas solares utilizando el $\text{CuSbS}_2$ como capa absorbadora por el método de depósito por baño químico

Se prepararon celdas solares en configuración superestrato y substrato con el fin de hacer un desarrollo de las celdas solares, tratando siempre de obtener mejores resultados.

### 4.4.1 Configuración superestrato

Se realizaron las celdas en configuración superestrato donde se utiliza el  $\text{CuSbS}_2$  por el método de baño químico como capa absorbidora en la Tabla IV se muestran todas las variantes de dichas celdas. La estructura de la celda fue vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / $\text{CdS}$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{CuSbS}_2$ /C/Ag, en estos experimentos se mantuvo constante la capa ventana con 87 nm para el CdS utilizando el  $\text{CdCl}_2$  y 98 nm para el CdS utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ; la capa intrínseca de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  también se mantuvo el espesor constante de 85 nm y lo que se modificó fue la composición de la capa de  $\text{CuSbS}_2$  la composición C y E. A estas películas se les realizó un doble depósito para aumentar el espesor de los mismos, los espesores fueron de 498 nm y 490 nm para la composición C y E, respectivamente.

En la Figura 46 es muestra la curva J-V en iluminación de la estructura fotovoltaica antes mencionada. A partir de los datos de densidad de corriente y voltaje se calcula la potencia ( $P=J \cdot V$ ) para determinar el punto máximo de potencia de la celda. A partir de esto se obtuvo los parámetros básicos de desempeño de la celda, como se aprecia en la Tabla VI. Las celdas solares con mayor eficiencia de conversión, fueron las que utilizaron el CdS con  $\text{Cl}^-$  y utilizando la composición E del  $\text{CuSbS}_2$ . Utilizando el CdS con  $\text{NO}_3^-$  las celdas

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

solares tuvieron una muy baja eficiencia, esto quizás se atribuya a que en el CdS con  $\text{NO}_3^-$ , presenta una mezcla de fases, además, que la composición C del  $\text{CuSbS}_2$  de igual manera presenta una impureza de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; esta impureza es posee una menor conductividad que el  $\text{CuSbS}_2$ .

Tabla VI Desarrollo de celdas solares en configuración superestrato.

#	CdS	TT de CdS	Espesor CdS	Espesor $\text{Sb}_2\text{S}_3$	TT de $\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{CuSbS}_2$	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)
1	$\text{NO}_3^-$	STT	98 nm	85 nm	350 °C 30 min	E	223 mV	2.74 $\text{mA}/\text{cm}^2$	0.149
2	$\text{NO}_3^-$	STT	98 nm	85 nm	350 °C 30 min	C	113 mV	1.75 $\text{mA}/\text{cm}^2$	0.053
3	$\text{Cl}^-$	300 °C	87 nm	85 nm	350 °C 30 min	E	409 mV	2.54 $\text{mA}/\text{cm}^2$	0.426
4	$\text{Cl}^-$	300 °C	87 nm	85 nm	350 °C 30 min	C	430 mV	1.25 $\text{mA}/\text{cm}^2$	0.243
5	$\text{NO}_3^-$	STT	98 nm	85 nm	350 °C 30 min	E doble depósito	100 mV	1.16 $\text{mA}/\text{cm}^2$	0.069
6	$\text{NO}_3^-$	STT	98 nm	85 nm	350 °C 30 min	C doble depósito	-	0.03 $\text{mA}/\text{cm}^2$	-
7	$\text{Cl}^-$	300 °C	87 nm	85 nm	350 °C 30 min	E doble depósito	251 mV	3.99 $\text{mA}/\text{cm}^2$	0.318
8	$\text{Cl}^-$	300 °C	87 nm	85 nm	350 °C 30 min	C doble depósito	412 mV	1.44 $\text{mA}/\text{cm}^2$	0.244

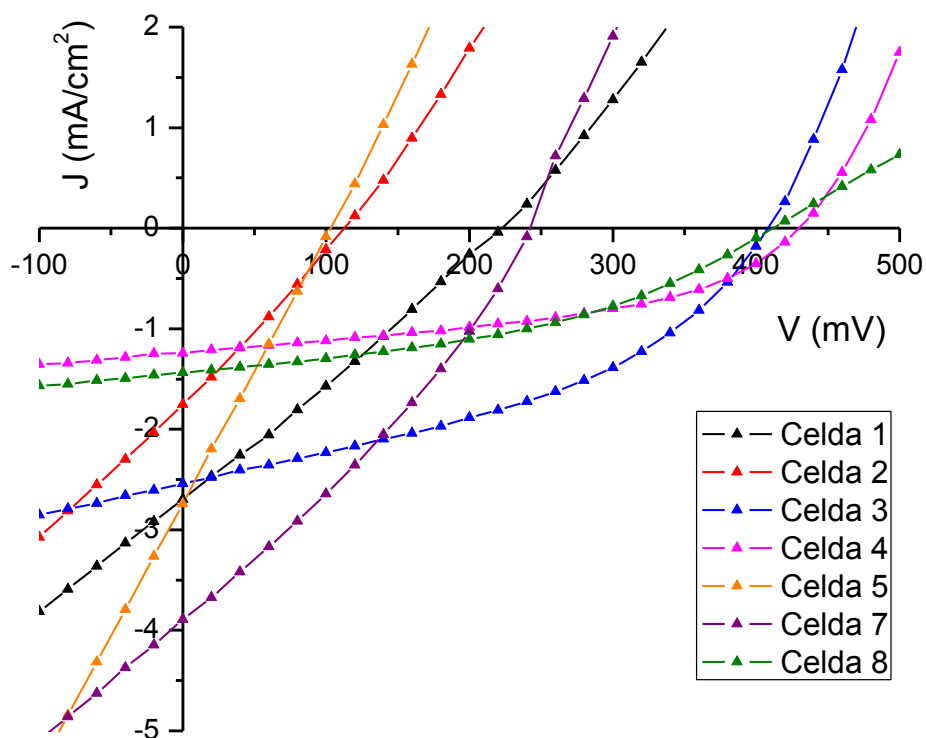


Figura 46 Curva J-V de la celdas solares (1-8) con estructura vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / $\text{CdS}$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{CuSbS}_2$ /C/Ag.

Las siguientes celdas solares que se realizaron, se hicieron en función a los resultados que se obtuvieron anteriormente, utilizando el CdS con  $\text{CdCl}_2$  y la composición E del  $\text{CuSbS}_2$ , debido a que presentó mejores resultados que la composición C. La composición C también presentó una fase de impureza y presenta una menor conductividad.

En la tabla VII se muestran todos los resultados obtenidos, utilizando la composición E del  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora. En estos experimentos se

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

varió la capa ventana de CdS utilizando el CdCl<sub>2</sub> con 87 y 130 nm; la capa intrínseca de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> también se varió utilizando espesores de 85 y 160 nm, además, de realizar un experimento sin capa intrínseca.

En la Figura 47 se muestra la curva J-V en iluminación de las estructura fotovoltaicas vidrio/SnO<sub>2</sub>:F/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuSbS<sub>2</sub>/C/Ag para las celdas 9, 11 y 12 y la estructura vidrio/SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CuSbS<sub>2</sub>/C/Ag para la celda 10. Como se puede observar se incrementó el espesor de la capa intrínseca de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, lo cual no fue favorable para la celda debido a que el material al ser un material presenta menos conductividad y al gran espesor que se utiliza, el dispositivo utiliza esta capa como capa absorbadora en lugar de solo hacer la unión n-i-p, haciendo deficiente la celda. Por otro lado, se incrementó la capa ventana, aunque se obtienen mejores resultados, no favoreció, debido a que en los experimentos anteriores, donde los espesores de esta capa eran más bajos, los resultados eran más altos que los presentes.

Tabla VII Desarrollo de celdas solares en configuración superestrato.

#	CdS	TT de CdS	Espesor CdS	Espesor Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	TT de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CuSbS <sub>2</sub>	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	η (%)
9	Cl <sup>-</sup>	300 °C	87 nm	160 nm	350 °C 50 min	E	84.4	1.15	0.027
10	Cl <sup>-</sup>	300 °C	87 nm	-	-	E	200	1.96	0.129
11	Cl <sup>-</sup>	300 °C	130 nm	160 nm	350 °C 50 min	E	101	1.78	0.053
12	Cl <sup>-</sup>	300 °C	130 nm	85 nm	350 °C 50 min	E	187	3.30	0.204



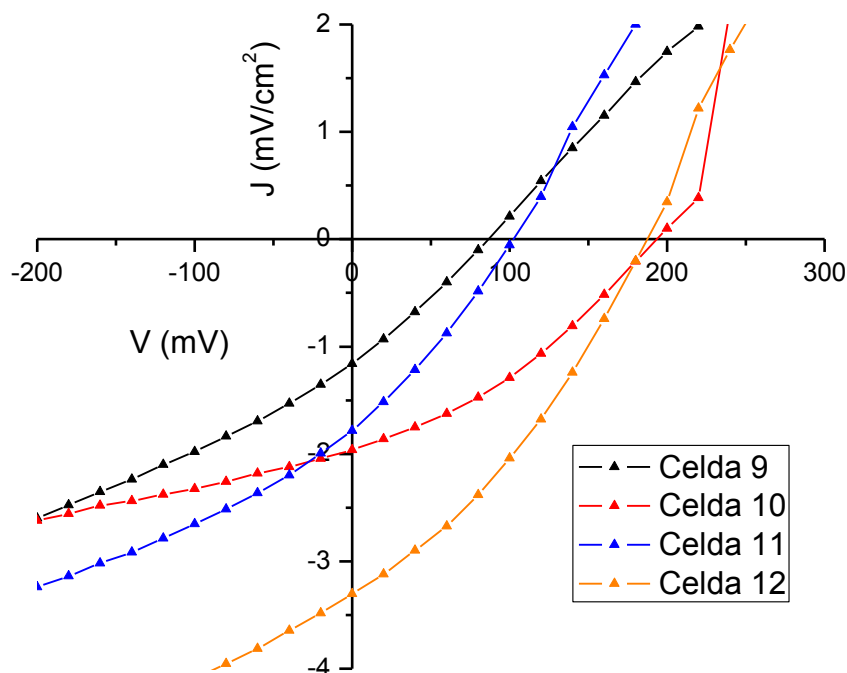


Figura 47 Curva J-V de la celda solar con estructura  
vidrio/SnO<sub>2</sub>:F/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuSbS<sub>2</sub>/C/Ag.

En esta configuración se puede observar que los mejores resultados se obtuvieron con el CdS utilizando CdCl<sub>2</sub> con espesores de 87 nm, la capa intrínseca de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con un espesor de 85 nm y el CuSbS<sub>2</sub> un espesor de 449 nm.

#### 4.4.2 Configuración sustrato

Se realizaron las celdas solares en configuración sustrato utilizando la composición E de la capa absorbadora del CuSbS<sub>2</sub> por el método de baño químico. En la Tabla VIII, se puede observar los primeros experimentos por esta

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

configuración en los cuales se puede observar cada una de las capas que posee cada celda y las características de cada una de ellas. De igual manera, se utilizó un CdS que parte  $\text{CdSO}_4$  [72], este con la finalidad de tratar de aumentar las eficiencias de dichas celdas.

Tabla VIII Celdas solares en configuración sustrato.

#	Mo	$\text{CuSbS}_2$	$\text{CdS}$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	Tratamiento Térmico $\text{Sb}_2\text{S}_3$	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)
101	800 nm	Composición E	$\text{SO}_4^{2-}$	-	-	0	0.63	$1.68 \times 10^{-5}$
103	800 nm	Composición E doble depósito	$\text{SO}_4^{2-}$	-	-	0	0.74	$1.33 \times 10^{-6}$
101B	800 nm	E	$\text{SO}_4^{2-}$	85 nm	350 °C 15 min	110.4	1.20	0.043
103B	800 nm	Composición E doble depósito	$\text{SO}_4^{2-}$	85 nm	350 °C 15 min	163.7	1.32	0.073

En la Figura 48 se muestran las curvas de J-V para las muestras 100B, 101B y 103B con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /CdS/ZnO/ITO donde se puede observar que la muestra 103B presenta valores más altos de  $J_{sc}$  y de  $V_{oc}$  esto debido a se incrementan los espesores en la capa absorbadora además que en esta celda se hace la unión n-i-p con la finalidad de hacer una mejor conexión entre la capa n y la capa p.

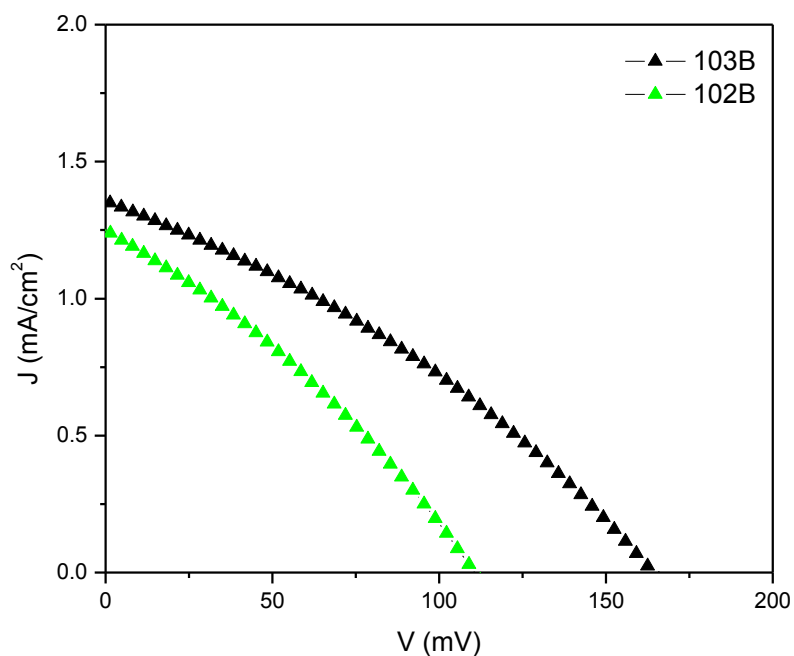


Figura 48 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS/ZnO/ITO para la muestra 100B, 101B, 102B y 103B.

En la Figura 49 se muestran las imágenes de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en sección transversal de las celdas solares completas de las muestras 101(b), y 103(d), con dichas imágenes se pudo estimar el espesor de la capa absorbadora como se presentó en la tabla anterior. Se puede observar en las imágenes en la parte inferior el vidrio, posterior a él se puede observar el Mo, debido a que la celda solar es crecida sobre un sustrato de vidrio y Mo, posterior a ello se logra observar las capas de CuSbS<sub>2</sub>, CdS, ZnO e ITO, sin embargo, no se logran apreciar con claridad cada una de las capas, en su defecto se ve todo como si fuera una capa dando distintos espesores debido a los diferentes espesores de la capa absorbadora.

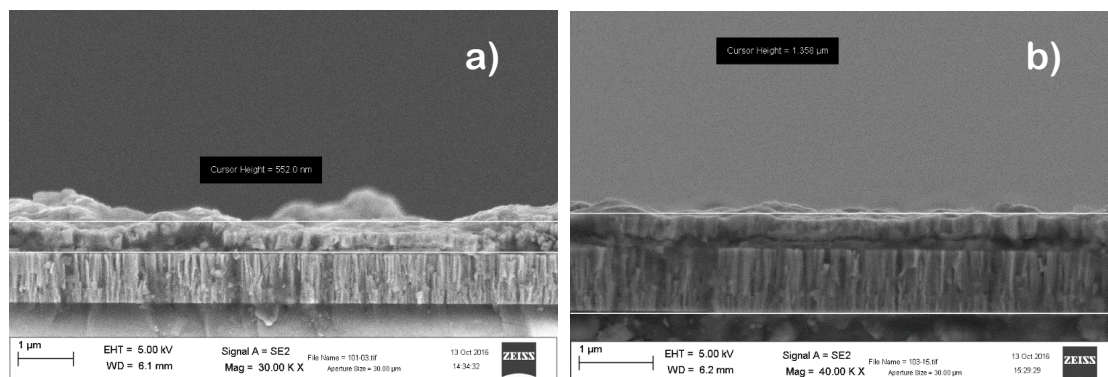


Figura 49 Imágenes de SEM en sección transversal para las muestras a) 101 y b) 103.

Posterior a esto se logró minimizar el tiempo de depósito de la capa absorbadora esto se realizó aumentando la temperatura a 60°C y manteniendo una agitación de 250 rpm, el tiempo total de la reacción fue de 1.5 h. Con el fin aumentar el espesor se realizaron dos, tres y cuatro depósitos iguales al primero para que dicho material pueda funcionar correctamente en la celda solar. El material fue tratado térmicamente a 380 y 400 °C por 30 min a  $2.5 \times 10^{-3}$  mbar y se colocaron 10 mg de S. Para la comprobación del material se Las películas se analizaron mediante la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) como se muestra en la Figura 50, en donde efectivamente el material  $\text{CuSbS}_2$  sintetizado corresponde al mineral calcostibita (PDF#44-1417) con una estructura cristalina tipo ortorrómbica donde se puede observar los planos (200), (400), (020), (301), (501) y (800) en las posiciones de  $2\theta$  (°) = 12.20, 24.53, 29.65, 29.91, 39.05, 50.28, respectivamente. Sin embargo, se puede observar la señal correspondiente al Mo y otras señales que corresponden al

MoS<sub>2</sub> debido a que el azufre que se coloca en el tratamiento térmico reacciona con la capa de Mo.

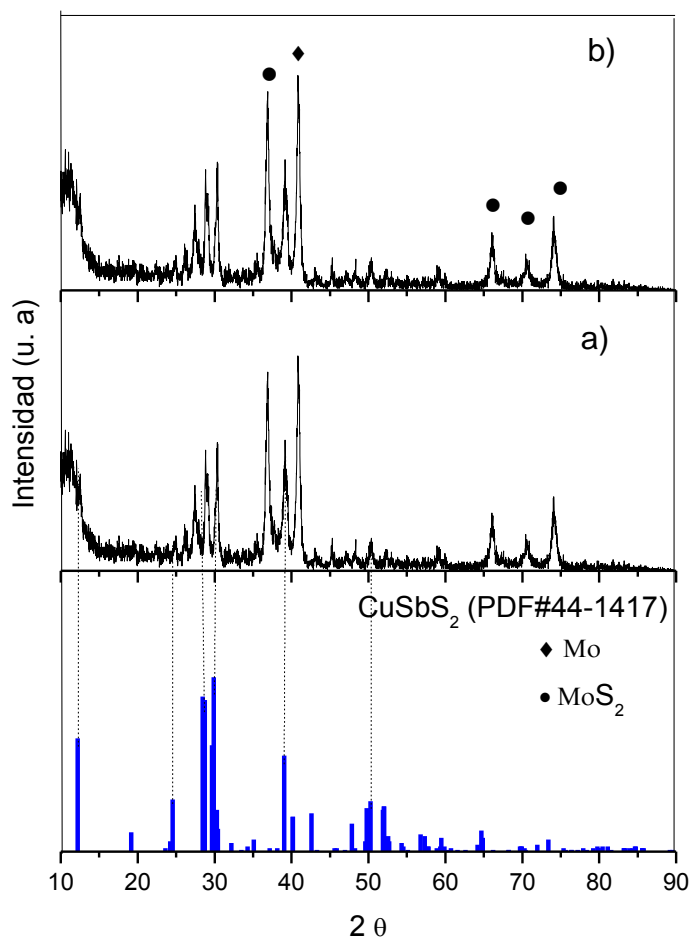


Figura 50 Difractograma de rayos X del CuSbS<sub>2</sub> tratadas térmicamente a) 380 °C y b) 400°C por 30 min a  $2.5 \times 10^{-3}$  mbar y con 10 mg de S sobre sustratos de Mo.

En la Figura 51 se muestran las imágenes de SEM a) la superficie de la película de CuSbS<sub>2</sub> con dos depósitos tratada térmicamente a 380°C, donde se observan granos muy finos, sin embargo, se logran observar granos de mayor

tamaño sobre la superficie de material, en la b) se muestra la sección transversal de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con dos depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$  donde se puede observar el vidrio con el Mo y sobre este se observa el material absorbedor con una espesor aproximado de 143 nm , en la c) se muestra la superficie de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con tres depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$  donde se observa un tamaño de grano más homogéneo y más grande, en la d) la sección transversal de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con tres depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$  se muestra el vidrio con el Mo y sobre él la capa de  $\text{CuSbS}_2$  con un espesor de 246 nm, en la e) la superficie de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con cuatro depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$  se observa una heterogeneidad en el tamaño de los granos, ya que se puede apreciar granos muy pequeños y en otros lugares se ven de mayor tamaño, en la f) se muestra la sección transversal de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con cuatro depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$  donde el absorbedor presentó un espesor de 352 nm. Se puede observar que el tamaño del grano aumenta conforme aumentan los depósitos.

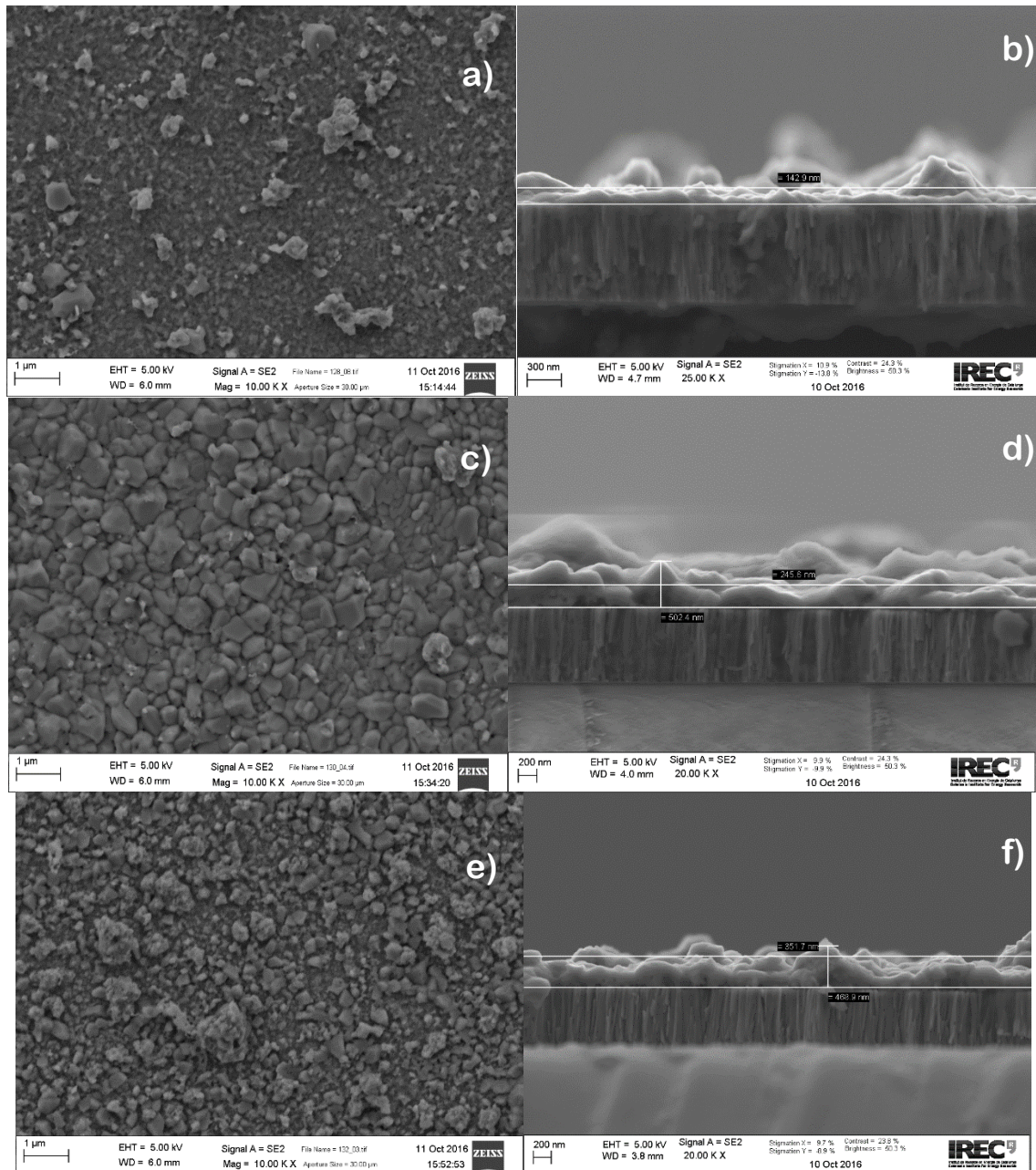


Figura 51 Imágenes de SEM a) superficie de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con dos depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$ , b) sección transversal de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con dos depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$ , c) superficie de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con tres depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$ , d) sección transversal de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con tres depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$ , e) superficie de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con cuatro depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$ , f) sección transversal de la película de  $\text{CuSbS}_2$  con cuatro depósitos tratada térmicamente a  $380^\circ\text{C}$ .



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con las películas que se presentaron anteriormente se realizaron celdas solares con estructura vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ITO, en la Tabla IX se muestran los experimentos que se realizaron variando lo siguiente:

- El espesor del CuSbS<sub>2</sub> (dos, tres o cuatro depósitos).
- El tratamiento térmico del CuSbS<sub>2</sub> (380 °C y 400 °C por 30 min).
- La capa ventana (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).
- El tratamiento térmico de la capa ventana (sin tratamiento térmico y tratamiento térmico en hot plate a 200 °C por 10 min.).

Tabla IX Celdas solares en configuración sustrato con estructura vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ITO.

#	CuSbS <sub>2</sub>	Tratamiento térmico del CuSbS <sub>2</sub>	CdS	Tratamiento térmico del CdS	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	η (%)
127	Dos depósitos	380 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	0	2.96	0.0032
129	Tres depósitos	380 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	14.85	4.96	0.0176
131	Cuatro depósitos	380 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	10.36	5.52	0.0156
128	Dos depósitos	400 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	0	1.77	0.0003
130	Tres depósitos	400 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	13.65	5.87	0.0194
132	Cuatro depósitos	400 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-
127B	Dos depósitos	380 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200 °C	0	1.67	0.0012
129B	Tres depósitos	380 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200 °C	0	4.94	0.0015
131B	Cuatro depósitos	380 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200 °C	0	1.79	0.0013



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

128B	Dos depósitos	400 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200 °C	-	-	-
130B	Tres depósitos	400 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200 °C	8.38	2.76	0.0052
132B	Cuatro depósitos	400 °C por 30 min	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200 °C	0	1.89	0.0017
126	Dos depósitos	380 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	0	0.197	0.0004
124	Tres depósitos	380 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	12.65	3.65	0.011
119	Cuatro depósitos	380 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	98.89	5.57	0.149
125	Dos depósitos	380 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	0	1.125	0.0061
123	Tres depósitos	400 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	26.05	2.33	0.019
120	Cuatro depósitos	400 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	43.02	4.32	0.051
126B	Dos depósitos	380 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200 °C	0	0.407	0.0002
124B	Tres depósitos	380 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200 °C	0	0.300	0.0002
119B	Cuatro depósitos	380 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200 °C	0	2.19	0.0038
125B	Dos depósitos	400 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200 °C	0	3.03	0.0009
123B	Tres depósitos	400 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200 °C	0	1.73	0.0004
120B	Cuatro depósitos	400 °C por 30 min	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200 °C	-	-	-

En la Figura 52 se muestra las curvas J-V de la muestras 119, 120, 123 y 124, esto debido a que desafortunadamente como se muestra en la Tabla IX estos experimentos, no presentaron mucha respuesta, es por ello que solo se graficaron los valores más altos obtenidos, aun así son valores bajos debido a

que el espesor en la capa absorbidora utilizada es muy pequeño y por consiguiente los mejores resultados fueron los de mayor espesor. Con respecto al tratamiento térmico en la capa de CdS, los resultados obtenidos son bajos esto debido a que probablemente a que el tratamiento dado afecta a nuestro material absorbedor haciendo una mala unión n-p.

La mayor eficiencia es la celda 119, esa es la celda que tiene mayor espesor del material absorbedor además de no haber aplicado tratamiento térmico a la capa de CdS, sin embargo, los resultados siguen siendo bajos debido a que el espesor del material absorbedor es muy pequeño, la tendencia va aumentando conforme aumenta el espesor de la capa de  $\text{CuSbS}_2$ .

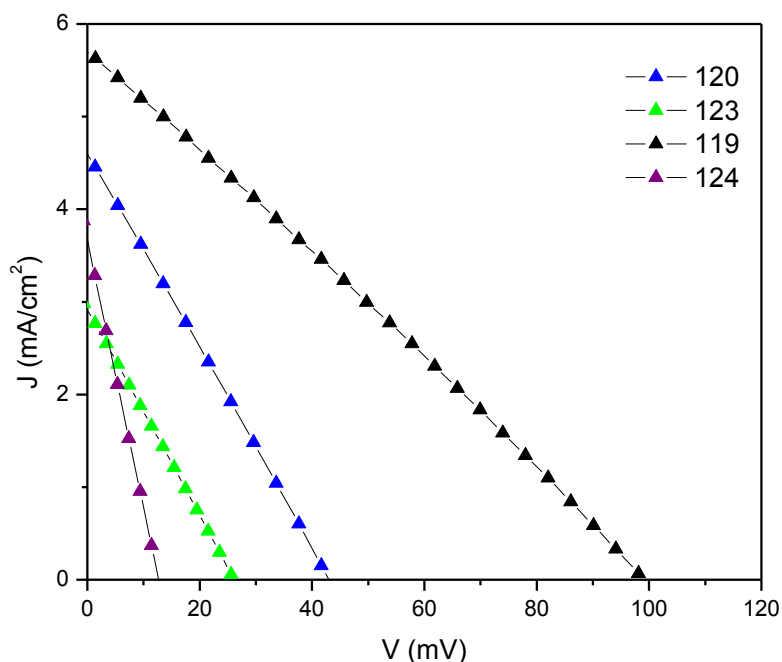


Figura 52 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ITO para las muestras 124, 119, 123 y 120.

En la Figura 53 se presentan las gráficas de EQE para las celdas 124,119, 120 y 123 en donde se puede observar del lado izquierdo corresponde a la capa de ZnO, aproximadamente de 200-400 nm, a los ~500 nm es la zona característica donde aparece el CdS, posterior a este valor se ve una caída gradual hasta terminar cerca de los 800 nm esto se debe a la recombinación de las capas de CdS y CuSbS<sub>2</sub>, en donde se puede estimar el valor de la  $E_g$  del material absorbedor el cual corresponde a ~1.5 eV. El valor máximo alcanzado es de 8 %, esto debido a la poca cantidad del material absorbedor en la celda, sin embargo, la meseta donde se ve el valor máximo alcanzado es el porcentaje que la celda puede convertir de fotones a electrones. También presenta valores más altos que las celdas en donde se pone el CdS con NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, esto debido a que hay una mejor recombinación con los materiales.

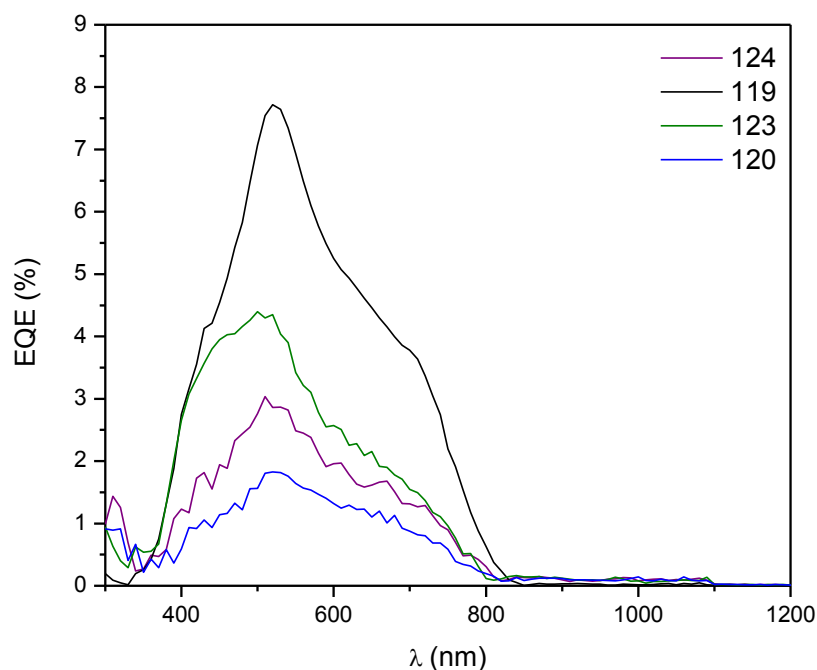


Figura 53 Gráfica de EQE de las celdas 124, 119, 123 y 120 con estructura vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ITO.

#### 4.5 Celdas solares en configuración sustrato utilizando el CuSbS<sub>2</sub> como absorbidora utilizando un método secuencial de evaporación térmica de las capas metálicas y un posterior tratamiento térmico reactivo

Como trabajo adicional se obtuvo el CuSbS<sub>2</sub> por la técnica de evaporación térmica de los precursores metálicos para posteriormente someter las capas metálicas a un tratamiento térmico reactivo en azufre.

Los primeros experimentos se realizaron haciendo las películas pobres en Cu, con la finalidad de que no aparezcan fases secundarias con Cu, como el CuS, en la Tabla X se muestra la relación de Cu y Sb que se utilizó para realizar

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

los experimentos y en la Tabla XI se muestran los espesores utilizados para cada celda solar según la estequiometría del material. De las celdas de la 1-6, sobre el Mo se depositó el Sb y sobre este se depositó el Cu y de las celdas de la 7-12 se depositó sobre el Mo primero el Cu y después el Sb (Figura 54).

Tabla X Tabla de relación estequiométrica de Cu y Sb.

<b>Celda</b>	<b>Cu</b>	<b>Sb</b>
1 - 7	1	1
2 - 8	0.98	1
3 - 9	0.95	1
4 - 10	0.90	1
5 - 11	0.85	1
6 - 12	0.80	1

Tabla XI Tabla de espesores con respecto a la estequiometría utilizada en la Tabla X.

<b>Celda</b>	<b>Espesores del Sb (nm)</b>	<b>Espesores del Cu (nm)</b>
1 - 7	538	208
2 - 8	538	203
3 - 9	538	197
4 - 10	538	187
5 - 11	538	176
6 - 12	538	166

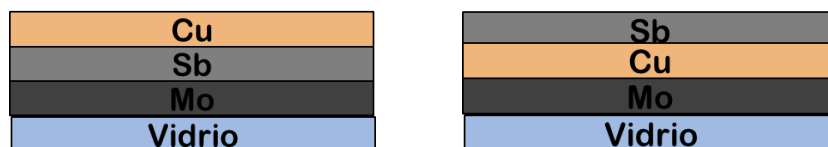


Figura 54 Esquema general de las capas metálicas colocadas sobre el Mo.

Posterior al depósito de las capas metálicas estas se sometieron al tratamiento térmico en una caja de grafito con 10 mg de azufre en polvo y se llevó a cabo a 450 °C por 30 min con una rampa de calentamiento de 20° C/min en una atmósfera inerte de Ar a 1 bar de presión. Las muestras de la 1-6 se desprendieron por completo debido a que el Cu queda sublimado y este no logra reaccionar con el Sb se queda en la parte de arriba. Posterior a esto se midió la composición de las películas mediante un equipo de fluorescencia de rayos X (XRF) como se muestra en la Tabla XII. Los espesores que se presentan están alrededor de 1.5 – 2  $\mu\text{m}$  y la composición que se presenta aquí es casi estequiométrica, como se explica en la tabla X.

Tabla XII Porcentaje del contenido de los elementos Cu, Sb y S mediante XRF.

<b>Muestra</b>	<b>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Sb (%)</b>	<b>S (%)</b>
8	1.954	22.37	22.58	55.05
9	2.103	19.29	19.84	60.87
10	1.739	21.34	21.71	56.95
11	1.551	22.22	23.27	54.51

12	1.910	17.76	21.46	60.78
----	-------	-------	-------	-------

En la Figura 55 se presenta las curvas de J-V para las celdas solares de la 8A a la 12A, en donde se puede observar como al hacer a la Tabla XIII. La película más pobre en cobre el valor de la  $J_{sc}$  y de  $V_{oc}$  van disminuyendo. En la se pueden observar los parámetros que se obtuvieron de esta serie de experimentos siendo el de relación 1:0.98 (Sb:Cu) el que presenta el valor más alto de eficiencia y de todos los demás valores.

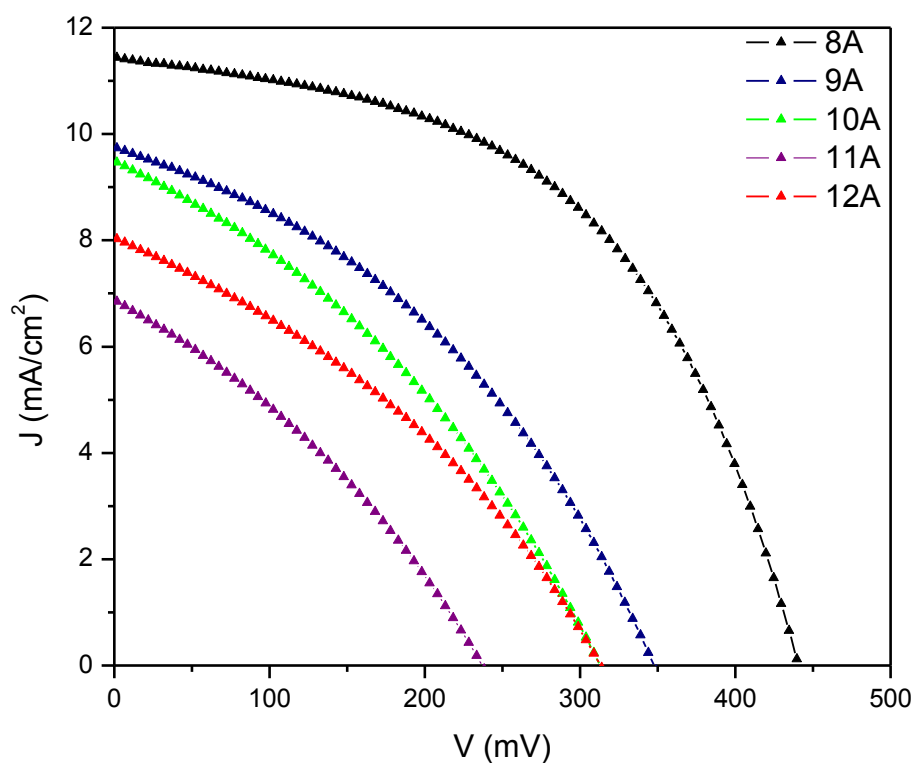


Figura 55 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ITO para las muestras 8A – 12A.

Tabla XIII Resultados de celdas solares en configuración sustrato.

Muestra	Área (cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
8A	0.087	11.429	440.2	51.18	2.575
9A	0.087	9.705	346.9	38.52	1.297
10A	0.087	9.430	311.9	35.18	1.035
11A	0.087	6.811	236.2	33.02	0.531
12A	0.087	8.013	312.1	35.01	0.876

En la Figura 56 se presentan las gráficas de EQE para la celda 8A que fue la celda que mostro mejores resultados en donde se puede observar que el valor máximo alcanzado es de 70 %, pero no tiende a la idealidad, es decir el cuadrado perfecto, sin embargo, la celda solar alcanza ese porcentaje de conversión; del lado izquierdo corresponde a la capa de ZnO, aproximadamente de 200-400 nm, a los ~510 nm es la zona característica donde aparece el CdS, luego se ve una ligera caída eso es debido a la recombinación de la capa del CdS y la capa de CuSbS<sub>2</sub>, posterior a eso se ve otra caída pero de manera gradual hasta terminar cerca de los 800 nm esto se debe al material absorbedor, en donde se puede estimar el valor de la E<sub>g</sub> del material absorbedor el cual corresponde a ~1.5 eV.



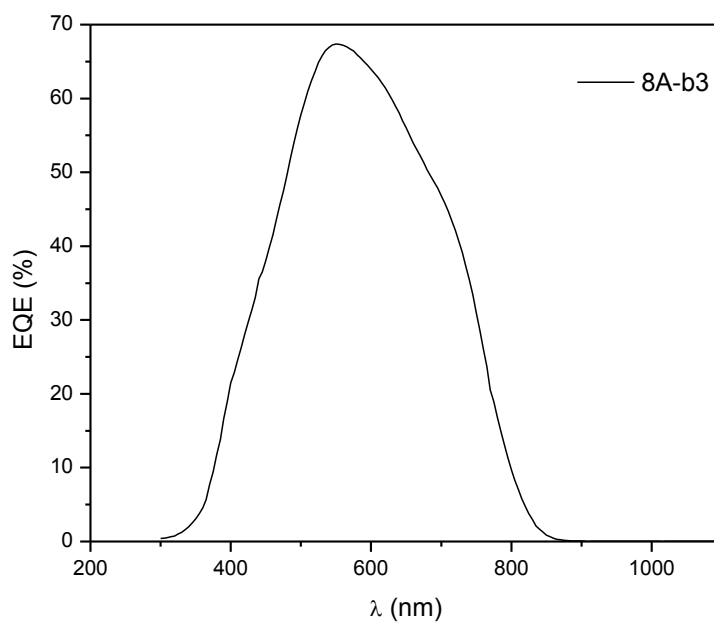


Figura 56 Gráfica de EQE de la celda 8A con estructura vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ITO.

En la Figura 57 se presentan las imágenes superficiales de SEM para la muestra 8A en donde se pueden observar los tamaños de los cristales homogéneos, no presenta *clusters*.

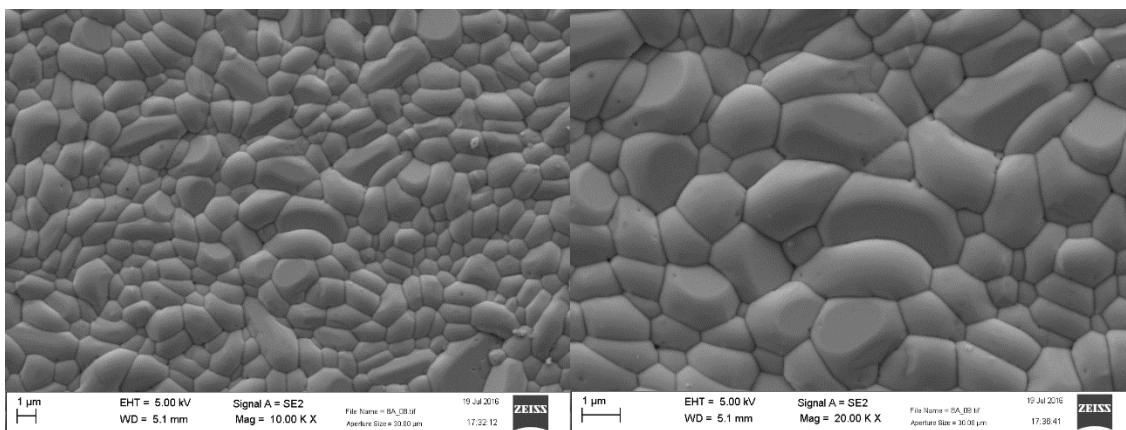


Figura 57 Micrografías superficiales de SEM del material 8A con estructura vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para tratar de mejorar los resultados ya obtenidos se decidió trabajar solo con las composiciones 7 y 8 y se realizó un tratamiento térmico simultáneo en dos pasos, en donde el primer paso es para la síntesis del material y el segundo paso es para la recristalización del mismo, en la Tabla XIV, se muestran las diferentes temperaturas y tiempos utilizados en cada paso, las muestras de la 11-19 son las muestras que utilizan la composición 7 en cambio las muestras de la 21-29 utilizan la composición 8.

Tabla XIV Tabla con experimentos en 2 pasos.

Muestra	Paso	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Paso	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
11 - 21	1	30	200	2	15	400
12 - 22	1	30	200	2	15	450
13 - 23	1	30	200	2	15	475
14 - 24	1	30	250	2	15	400
15 - 25	1	30	250	2	15	450
16 - 26	1	30	250	2	15	475
17 - 27	1	30	300	2	15	400
18 - 28	1	30	380	0	0	0
19 - 29	1	30	200	2	15	380
11B-21B	1	30	400	0	0	0
12B-21B	1	30	350	0	0	0

En la Figura 58 se presenta la curva de J-V para las muestras 11B y 21B que corresponden a las composiciones 7 y 8 respectivamente, como se puede observar en ella y en la Tabla XV que los valores que se obtuvieron de las

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

celdas, son muy bajos en comparación con los anteriores valores, esto debido a que los dos pasos en el tratamiento térmico no funcionan para este material.

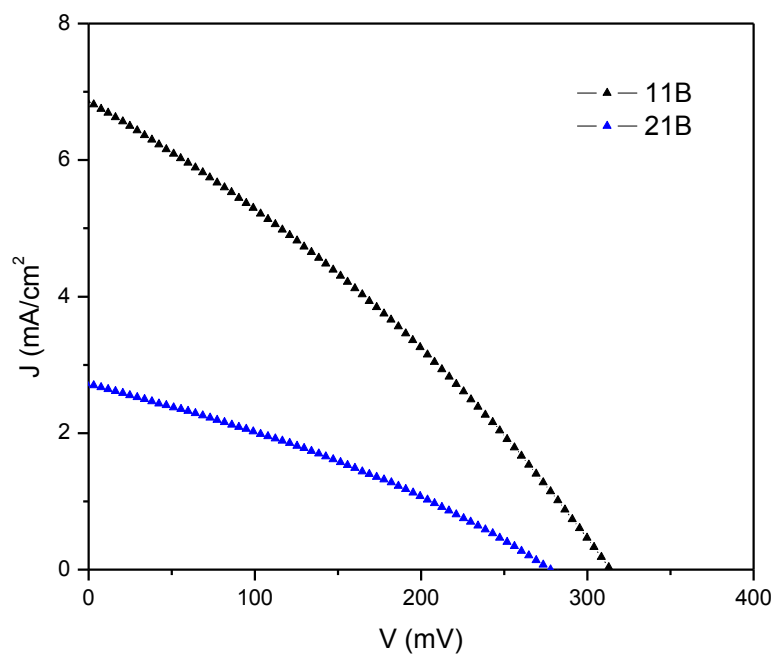


Figura 58 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ITO para las muestras 11B y 21B.

Tabla XV Resultados de celdas solares en configuración sustrato con tratamiento térmico en dos pasos.

Muestra	Área (cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Isc (mA)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
22	0.087	1.835	0.159	292.2	34.67	0.186
21B	0.087	2.696	0.235	277.1	31.90	0.238
18	0.087	3.283	0.286	54.70	24.44	0.043
11B	0.087	6.798	0.591	312.9	31.32	0.666

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de optimizar las celdas solares ya obtenidas se realizaron más experimentos esta vez variando la cantidad de azufre en polvo que se coloca en la caja de grafito y otro parámetro que se modificó fue el tiempo de tratamiento térmico al que se sometieron las películas (Tabla XVI), como anteriormente se había realizado se tomaron solo las composiciones 7 (13-17) y 8 (23-27).

Tabla XVI Tabla de experimentos variando el tiempo de tratamiento térmico y la cantidad de S añadido.

Muestra	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Tiempo (min)	Peso del S (mg)
13 – 23	450	1	15	10
15 - 25	450	1	45	10
16 - 26	450	1	15	20
17 - 27	450	1	15	5

En la Tabla XVII se puede observar las composiciones de los elementos Cu, Sb y S, que es prácticamente estequiométrica a la fórmula  $\text{CuSbS}_2$ , solo con un exceso de S, esto debido a la formación de  $\text{MoS}_2$  presente en la superficie de Mo que se utiliza para depositar el material absorbente.

Tabla XVII Porcentaje del contenido de los elementos Cu, Sb y S mediante XRF.

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Cu (%)	Sb (%)	S (%)
13	2.045	21.27	21.24	57.49
23	2.046	21.01	21.01	57.98
15	1.888	22.24	21.57	56.19
25	2.214	19.52	19.98	60.49

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

16	1.847	22.84	22.02	55.14
26	2.091	20.89	20.76	58.35
17	2.125	20.38	20.90	58.73
27	1.881	21.91	21.98	56.11

En la Figura 59 se muestra la curva de J-V en donde se muestra que con solo 15 min de tratamiento térmico los valores de  $J_{sc}$  aumentan drásticamente tanto para la composición 7 como para la 8. Así mismo, en la Tabla XVIII se muestran los resultados obtenidos de dichas celdas, estos valores no superan lo que se había obtenido al inicio de la investigación, pero esto nos da mucho campo para seguir investigando en ello, ya que el valor que se obtuvo anteriormente está cerca del record de las celdas solares que utilizan este material como capa absorbadora.

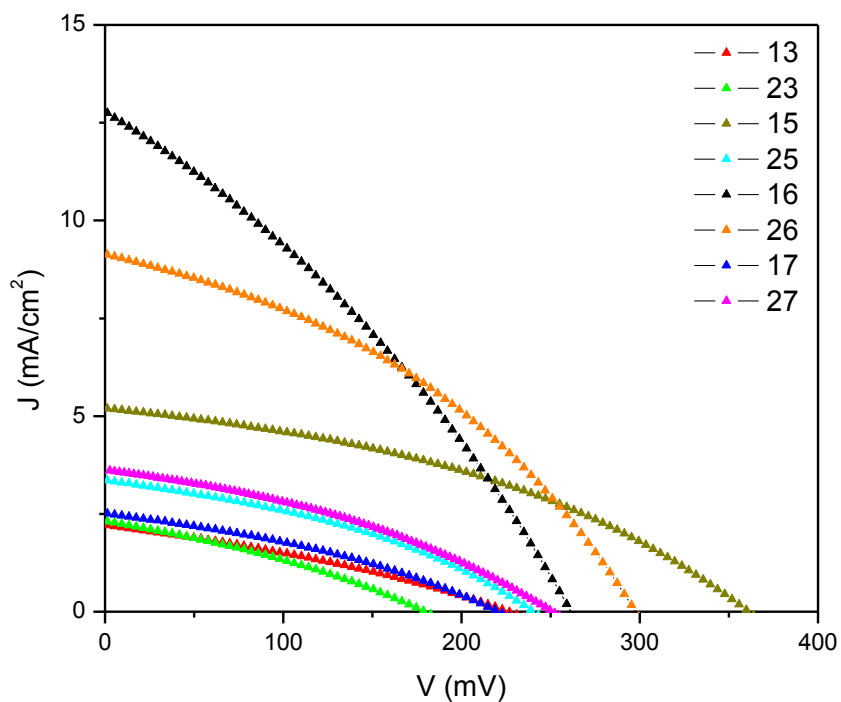


Figura 59 Curva J-V de las celdas solares con estructura vidrio/Mo/CuSbS<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ITO.

Tabla XVIII Resultados de celdas solares en configuración sustrato.

Muestra	Área (cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
13	0.087	2.191	248.13	38.44	0.209
23	0.087	2.273	178.88	32.59	0.132
15	0.087	5.159	360.36	39.39	0.732
25	0.087	3.333	239.63	37.31	0.298
16	0.087	12.808	270.49	34.25	1.186
26	0.087	9.079	296.77	38.75	1.044
17	0.087	2.485	220.37	34.87	0.191
27	0.087	3.657	250.42	35.59	0.326

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

En el capítulo se presentan las conclusiones de todo el proyecto de tesis basado en los objetivos planteados, además de las recomendaciones basadas en los fenómenos que se observaron en el capítulo anterior.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este proyecto de tesis se obtuvieron películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  en un solo paso por CBD con espesores de 449 nm para las películas tratada térmicamente  $380^\circ\text{C}$  a  $5 \times 10^{-3}$  torr, por 45 min. Se comprobó la obtención del material por XRD obteniendo la fase calcostibita. El valor estimado de la  $E_g$  fue de 1.5 eV, y el valor de conductividad es de  $0.698 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Se logró optimizar la capa de  $\text{CuSbS}_2$  de 16 h a 1.5 incrementando la temperatura de  $35^\circ\text{C}$  a  $60^\circ\text{C}$  con agitación dentro del baño químico, se comprobó la obtención del material, mediante XRD donde se obtiene la fase calcostibita, depositado sobre vidrio de Mo.

Las celdas investigadas en configuración superestrato con estructura: vidrio/ $\text{SnO}_2$ :F/ $\text{CdS}$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{CuSbS}_2$ /C/Ag presentaron resultados de  $V_{oc}=412$  mV,  $J_{sc}=1.44$  mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta=0.244$  %, utilizando el CdS que usa  $\text{CdCl}_2$  y un espesor de la capa absorbadora de 490 nm, sin embargo, los valores quedan debajo de lo reportados en bibliografía de  $V_{oc}=382$  mV y  $J_{sc}=5.32$  mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta=0.657$  %, esto debido a que los espesores utilizados y la morfología superficial no sea la adecuada para superar dichos valores.

Las celdas investigadas en configuración substrato con estructura: vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ / $\text{CdS}$ / $\text{ZnO}$ /ITO presentaron resultados de  $V_{oc}=98.89$  mV,  $J_{sc}=5.57$  mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta=0.15$  %, utilizando el CdS preparado con  $\text{SO}_4^{2-}$  y el más alto espesor obtenido de la capa absorbadora, pero aun así, los valores son bajos debido a que dicha capa sigue siendo muy delgada.



## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se realizaron celdas solares en configuración sustrato utilizando el material  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora por la técnica de evaporación térmica seguida de un tratamiento reactivo con S; con estructura vidrio/Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ITO obteniendo valores de  $V_{oc}=440.2$  mV,  $J_{sc}=11.429$  mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta=2.6$  %, dichos valores utilizaron una relación casi estequiometría de 1:0.98 (Sb:Cu), 10 mg de S y un tratamiento térmico de 450 °C por 30 min en atmósfera inerte de Ar; esta celda solar presenta valores cercanos al record mundial que utiliza el  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora.

Se recomienda que para las celdas solares en donde se utiliza el  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de baño químico, se utilice como capa ventana el CdS ya sea partiendo de los precursores como  $\text{CdCl}_2$  o  $\text{CdSO}_4$ , debido a que estas presentan una estructura más adecuada para su acople con el  $\text{CuSbS}_2$ . También se recomienda aumentar el espesor de la capa absorbadora, debido a que se observó que por la técnica de evaporación térmica se obtenían espesores de 1.5 – 2  $\mu\text{m}$  y el material funciona de manera correcta en la celda solar. Para aumentar el espesor de dicha capa se pueden realizar multicapas del material una encima de la otra o se puede replantear la síntesis completa del  $\text{CuSbS}_2$ .

## **CAPÍTULO 6. REFERENCIAS**

En el capítulo se todas las referencias utilizadas a lo largo de este proyecto de tesis, así como los antecedentes usadas en este proyecto.

## CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- [1] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) [http://cuentame.inegi.org.mx/economia/petroleo/exp\\_imp.aspx?tema=E](http://cuentame.inegi.org.mx/economia/petroleo/exp_imp.aspx?tema=E) (consultado el día 7 de septiembre de 2016 a las 18:00).
- [2] Fondo mundial para la naturaleza (WWF) [http://www.wwf.org.mx/que\\_hacemos/cambio\\_climatico/energias\\_renovables/](http://www.wwf.org.mx/que_hacemos/cambio_climatico/energias_renovables/) (consultado el día 8 de septiembre de 2016 a las 10:00).
- [3] Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y Financiamiento de la Transición Energética, México, **2012**.
- [4] Energías renovables, Secretaria de economía, PROMÉXICO Inversión y comercio, ProMéxico, Ciudad de México, **2015**.
- [5] Secretaría de Energía/Subsecretaría de planeación y transición energética/ Boletín, 2, Dirección general de energías limpias, México, **2016**.
- [6] Energías Renovables Unidad de Inteligencia de Negocios, Secretaria de Economía - ProMéxico, Primera edición, Ciudad de México, **2013**.
- [7] Programa especial para el aprovechamiento de energías renovables, Plan nacional de desarrollo 2013-2018, México, **2012**.
- [8] ProMéxico: [http://mim.promexico.gob.mx/wb/mim/energias\\_perfil\\_del\\_sector](http://mim.promexico.gob.mx/wb/mim/energias_perfil_del_sector) (consultado el día 8 de septiembre de 2016 a las 11:00).
- [9] Soteris Kalogirou, Solar energy engineering: processes and systems, primera edición, 2009, pág. 1-3.
- [10] The sun and its energy, NEED National Energy Education Development (NEED), Estados Unidos, **2015**.
- [11] Energía Solar: <http://www.energiasolar.mx/ventajas/ventajas-y-desventajas-energia-solar.html>. (consultado el día 8 de septiembre de 2014 a las 11:00).

- [12] Shyam S. Nandwani, Energía solar-Conceptos básicos y su utilización, Laboratorio de energía solar, Departamento de Física, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, **2005**.
- [13] Guía de la Energía Solar, Madridsolar, Industrias Graficas el Instalador, S. L., Madrid, **2006**.
- [14] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Principios de análisis instrumental, CENGAGE learning, sexta edición, **2008**, 144-146.
- [15] Jaffery L. Gray, The physics of the solar cell, Purdue University, West Lafayette, USA, **2003**, 61-62.
- [16] Energía Solar Fotovoltaica, Colegio oficial de ingenieros de telecomunicaciones, Grupo de nuevas actividades profesionales, Madrid, **2007**, Pág. 15-16.
- [17] E. Nieto, I. Fernández, P. Duran, C. Moure, Películas delgadas: fabricación y aplicaciones, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 33, **1994**, 245-258.
- [18] Thin-Film Solar Cells: An overview, K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta. Progress in photovoltaics: research and applications, **2004**, 12, 69-92.
- [19] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices, Estados Unidos de América, John Wiley & Sons, Inc., **1969**, Pág. 77-131.
- [20] PV Education, Solar Cell Operation: <http://www.pveducation.org/> (consultado el día 10 de septiembre de 2016 a las 12:00).
- [21] Jaime Gonzáles Velasco, Energías Renovables, Editorial Reverté, España, **2009**.
- [22] Ana Rosa García Angelmo, Tesis de maestría: Investigaciones de las características fotovoltaicas de heterouniones de películas delgadas de sulfuros de

estaño con capas ventana de diferentes calcogenuros, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación en Energía, **2011**.

[23] N. D. Lalla, R. Tarulla, C. Arrieta, Propiedades del  $\text{SnO}_2\text{:F}$  como película reflectante de radiación infrarroja, CONICET Departamento de Materiales CAC-CNEA, Argentina, **2013**.

[24] A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodríguez, Víctor Sosa y P. Quintana, Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito, Superficies y Vacío: Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, 10, **2000**, 15-19.

[25] S. Messina, M. Nair, P. Nair, Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells, Thin Solid Films, 515, **2007**, 5777–5782.

[26] S. Lugo, I. López, Y. Peña, M. Calixto, T. Hernández, S. Messina, D. Avellaneda, Characterization of  $\text{CuInS}_2$  thin films prepared by chemical bath deposition and their implementation in a solar cell, Thin Solid Films, 569, **2014**, 76–80.

[27] Chang Yan, Zhenghua Su, Ening Gu, Tiantian Cao, Jia Yang, Jin Liu, Fangyang Liu, Yanqing Lai, Jie Lia, Yexiang Liu, Solution-based synthesis of chalcostibite ( $\text{CuSbS}_2$ ) nanobricks for solar energy conversion, 2, **2012**, 10481–10484.

[28] Omar A.M. Abdelraouf, Nageh K. Allam, Nanostructuring for enhanced absorption and carrier collection in CZTS based solar cells: Coupled optical and electrical modeling, Optical Materials, 54, **2016**, 84–88.

[29] F. J. Hauga, D. Rudmanna, G. Bilgerb, H. Zogga, A.N. Tiwaria, Comparison of structural and electrical properties of  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  for substrate and superstrate solar cells, Thin Solid Films, 403 – 404, **2002**, 293–296.

[30] Daniel Abou-Ras, Thomas Kirchartz, Uwe Rau, Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Alemania, **2011**.

- [31] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, Progress in photovoltaics: Research and applications, Prog. Photovolt: Res. Appl., 12, **2004**, 69–92.
- [32] Christopher J. Petti, Mohamed M. Hilali, Gopalkrishna Prabhu, Thin Films in Photovoltaics, Estados Unidos, **2003**.
- [33] B. Sankapal, A. Ennaoui, T. Guminskaya, T. Dittrich, W. Böhne, J. Rührich, E. Strub, M. Ch. Lux-Steiner, Characterization of p-CuI prepared by the SILAR technique on Cu-tape/n-CuInS<sub>2</sub> for solar cells, Thin Solid Films, **2005**, 142–146.
- [34] F. Lisco, P.M. Kaminski, A. Abbas, J.W. Bowers, G. Claudio, M. Losurdo, J.M.Walls, High rate deposition of thin film cadmium sulphide by pulsed direct current magnetron sputtering a Centre for Renewable Energy Systems Technology (CREST), Thin Solid Films, 574, **2015**, 43–47.
- [35] G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva, A.S. Stepanov, M.B. Zaks, A.M. Sitnikov, O.I. Solodukha, Passivation of boron-doped p<sup>+</sup>-Si emitters in the (p<sup>+</sup>nn<sup>+</sup>)Si solar cell structure with AlO<sub>x</sub> grown by ultrasonic spray pyrolysis, Solar Energy, 98, **2013**, 440–447.
- [36] W. Septina, S. Ikeda, Y. Iga, T. Harada, M. Matsumura, Thin film solar cell based on CuSbS<sub>2</sub> absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack, Thin Solid Films, 550, **2013**, 700–704.
- [37] Y. Rodríguez, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Photovoltaic p-i-n Structure of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and CuSbS<sub>2</sub> Absorber Films Obtained via Chemical Bath Deposition, Journal of Electrochemical Society, 152, **2005**, 635–638.
- [38] G. Hodes, Chemical solution deposition of semiconductor films, Marcel Dekker AG, Primera edición, Suecia, **2003**, 25-55.

- [39] Mukesh Kumar, Clas Persson, CuSbS<sub>2</sub> and CuBiS<sub>2</sub> as potential absorber materials for thin-film solar cells, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5, **2013**, 031616.
- [40] T. Maeda, T. Wada, First-principles study of electronic structure of CuSbS<sub>2</sub> and CuSbSe<sub>2</sub> photovoltaic semiconductors, *Thin Solid Films*, 582, **2015**, 401–407.
- [41] Simona Manolache, Anca Duta, Luminita Isac, Marian Nanu, Albert Goossens, Joop Schoonman, The influence of the precursor concentration on CuSbS<sub>2</sub> thin films deposited from aqueous solutions, *Thin Solid Films*, 515, **2007**, 5957–5960.
- [42] Jesse T. R. Dufton, Aron Walsh, Pooja M. Panchmatia, Laurie M. Peter, Diego Colombara, M. Saiful Islam, Structural and electronic properties of CuSbS<sub>2</sub> and CuBiS<sub>2</sub>: potential absorber materials for thin-film solar cells, *Phys. Chem.*, 14, **2012**, 7229–7233.
- [43] Changhua An, Qiangchun Liu, Kaibin Tang\*, Qing Yang, Xiangying Chen, Jianwei Liu, Yitai Qian, The influences of surfactant concentration on the quality of chalcostibite nanorods, *Journal of Crystal Growth*, 256, **2003**, 128–133.
- [44] Jian Zhou, Guo-QingBian, Qin-YuZhu, YongZhang, Chun-YingLi, JieDai, Solvothermal crystal growth of CuSbQ<sub>2</sub> (Q ¼ S, Se) and the correlation between macroscopic morphology and microscopic structure, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, **2009**, 259–264.
- [45] D. Colombara, L.M. Peter, K.D. Roger, J.D. Painter, S. Roncallo, Formation of CuSbS<sub>2</sub> and CuSbSe<sub>2</sub> thin films via chalcogenisation of Sb–Cu metal precursors, *Thin Solid Films*, 519, **2011**, 7438–7443.
- [46] C. Garza, S. Shaji, A. Arato, E. Pérez Tijerina, G. Alan Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, p-Type CuSbSe<sub>2</sub> thin films by thermal diffusion of copper into Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *Solar Energy Material & Solar Cells*, 95, **2011**, 2001–2005.

- [47] Walelign Wubet, Dong-Hau Kuo, Process limitation for p-type  $\text{CuSbS}_2$  semiconductor with high electrical mobility of  $20\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , *Materials Research Bulletin*, 53, **2014**, 290–294.
- [48] Y. Fadhli, A. Rabhi, M. Kanzari, Effect of annealing time and substrates nature on the physical properties of  $\text{CuSbS}_2$  thin films, *Mater Sci: Mater Electron*, 25, **2014**, 4767–4773.
- [49] Adam W. Welch, Pawel P. Zawadzki, Stephan Lany, Colin A. Wolden, Andriy Zakutayev, Self-regulated growth and tunable properties of  $\text{CuSbS}_2$  solar absorbers, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 132, **2015**, 499–506.
- [50] Jose Agustin Ramos Aquino, Dorian Leonardo Rodriguez Vela, Sadasivan Shaji, David Avellaneda Avellaneda, Bindu Krishnan, Spray pyrolysed thin films of copper antimony sulfide as photovoltaic absorber, *Phys. Status Solidi*, **2015**, 1–6.
- [51] A. Rabhi, Y Fadhli, M. Kanzari, Investigation on dispersive optical constants and microstructural parameters of the absorber  $\text{CuSbS}_2$  thin films, *Vacuum*, 112, **2015**, 59–65.
- [52] Arshad Hussain, R. Ahmed, N. Ali, Faheem K. Butt, A. Shaari, W.N. Wan Shamsuri, R. Khenata, Deo Prakash, K.D. Verma, Post annealing effects on structural, optical and electrical properties of  $\text{CuSbS}_2$  thin films fabricated by combinatorial thermal evaporation technique, *Superlattices and Microstructures*, 89, **2016**, 136–144.
- [53] Y. Rodríguez, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Photovoltaic p-i-n Structure of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{CuSbS}_2$  Absorber Films Obtained via Chemical Bath Deposition, *Journal of Electrochemical Society*, 152, **2005**, 635–638.
- [54] S. Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells, *Thin Solid Films*, 515, **2007**, 5777–5782.



- [55] W. Septina, S. Ikeda, Y. Iga, T. Harada, M. Matsumura, Thin film solar cell based on  $\text{CuSbS}_2$  absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack, *Thin Solid Films*, 550, **2014**, 700–704.
- [56] A.C. Rastogi, N.R. Janardhana, Properties of  $\text{CuSbS}_2$  thin films electrodeposited from ionic liquids as p-type absorber for photovoltaic solar cells, *Thin Solid Films*, 565, **2014**, 285–292.
- [57] Ángel Salvador Benítez Garza, “Obtención de celdas solares en película delgada utilizando como capa absorbidora el  $\text{CuSbS}_2$  en un solo depósito por la técnica de baño químico” Tesis de licenciatura, UANL-FCQ, **2014**.
- [58] Bo Yang, Liang Wang, Jun Han, Ying Zhou, Huaibing Song, Shiyu Chen, Jie Zhong, Lu Lv, Dongmei Niu, Jiang Tang,  $\text{CuSbS}_2$  as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study, *Chem. Mater.*, 26, **2014**, 3135–3143.
- [59] R. E. Ornelas-Acosta, S. Shaji, D. Avellaneda, G. A. Castillo, T. K. Das Roy, B. Krishnan, Thin films of copper antimony sulfide: A photovoltaic absorber material, *Mater. Res. Bull.*, 61, **2015**, 215–225.
- [60] Shahara Banu, SeJin Ahn, Seung Kyu Ahn, Kyunghoon Yoon, Ara Cho, Fabrication and characterization of cost-efficient  $\text{CuSbS}_2$  thin film solar cells using hybrid inks, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 151, **2016**, 14–23.
- [61] Lei Wan, Cheng Ma, Ke Hu, Ru Zhou, Xiaoli Mao, Shuhao Pan, Lydia Helena Wong, Jinzhang Xu, “Two-stage co-evaporated  $\text{CuSbS}_2$  thin films for solar cells”, *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 2016, 182-190.
- [62] G. Gonzalez, B. Krishnan, D. Avellaneda, G. Alan Castillo, T.K. Das Roy, S. Shaji, Modification of optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS using plasma treatments, *Thin Solid Films*, 519, **2011**, 7587–7591.

- [63] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, and E. A. Meyers, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction, *Journal of Applied Physics*, 75, **1994**, 1557.
- [64] Sarah Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Solar cells with  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  absorber films, *Thin Solid Films*, 517, **2009**, 2503–2507.
- [65] Thin film & surface profile measurement, alpha-step, Tencor Instruments, Estados Unidos de América, **2015**.
- [66] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Principios de análisis instrumental, CENGAGE learning, sexta edición, **2008**, 175-176.
- [67] E. Hernández-Rodríguez, V. Rejón, R. Mis-Fernández, J.L. Peña, Application of sputtered  $\text{TiO}_2$  thin films as HRT buffer layer for high efficiency CdS/CdTe solar cells, *Solar Energy*, 132, **2016**, 64–72.
- [68] Espectrometría: [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_raman](http://www.espectrometria.com/espectrometra_raman) (consultado el día 15 de septiembre de 2016 a las 12:00).
- [69] Fundamentos de Espectroscopia Raman: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf;jsessionid=23B98298BD5477779A8EE453A3C5805E.tdx1?sequence=3> (consultado el día 10 de septiembre de 2016 a las 12:30).
- [70] José Amado Abraham, “Estudio de los mecanismos de cristalización y maduración de fosfatos de calcio en medio biológico usando radiación de sincrotrón”, Tesis de doctorado en Física, Facultad de Matemática, Astronomía y Física-Universidad Nacional de Córdoba, **2009**.
- [71] S. Rühle, Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells, *Solar Energy Consulting*, **2016**, 62095.

[72] L.V. Garcia, S.L. Loredó, S. Shaji, J.A. Aguilar Martínez, D.A. Avellaneda, T.K. Das Roy, B. Krishnan, Structure and properties of CdS thin films prepared by pulsed laser assisted chemical bath deposition, *Materials Research Bulletin*, 83, **2016**, 459–467.